



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Ag 첨가가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 Sr 이 도핑된
 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 고온 열전특성에 미치는 영향 연구

The effect of Ag addition on the high temperature thermoelectric
properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Sr-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

2014 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

조 준 영

초 록

열전재료는 재료 양단의 온도 차이가 생길 때 기전력이 발생하는 Seebeck 효과를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 친환경 소재이다. 과거에는 우주산업, 특수 분야 등에서만 사용 되어 왔으나 최근에는 자동차 산업, 체열, 폐열 및 지열 등을 이용한 발전 등 다양한 분야에서 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

특히 자동차 분야에서 연료가 연소 되면서 발생하는 에너지 중 25%를 제외한 대부분을 열에너지로 빠져나가고 있어 이를 열전재료를 이용하여 약 5%의 효율 향상을 이뤄내고자 많은 연구가 진행되고 있다. 엔진부터 배기까지 발생하는 온도는 150℃~1000℃까지 다양하다. 현재는 600℃ 영역까지 사용을 하고 있지만 그 이상의 고온영역에서 열전재료를 사용하기 위해서는 고온에서 안정한 열전재료의 개발이 필요하다.

산화물 열전재료인 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우 비산화물 열전재료에 비하여 고온에서의 안정성, 저렴한 원료비용, 독성이 적은 점 등의 장점을 가지고 있지만, Bi_2Te_3 등과 같은 금속재료들에 비하여 에너지 변환 효율이 높지 않다.² 따라서 산화물 열전재료의 에너지 변환 효율을 높일 수 있는 기술이 개발 된다면 고온 폐열을 이용한 열전 발전에 이용 될 것이라고 기대되고 있다.

열전 성능을 나타내는 척도로는 성능 지수(ZT, Figure of Merit)가 이용되며, $ZT = S^2\sigma/\kappa$ 로 표현된다. S는 제백 계수, σ 는 전기전도도, κ 는

열전도도를 의미한다.¹ 따라서 열전 성능 지수 ZT 를 높이기 위해서는 전기전도도는 높으면서 열전도도는 낮은 재료의 개발이 필요하다.³

본 연구에서는 나노 크기의 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 열전 특성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 또한 기존에 비전도층의 Ca 이온을 Sr 이온으로 부분 치환하여 전기전도도를 향상시킨 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 나노크기의 Ag 입자들을 첨가하여 열전 특성에 미치는 영향도 추가적으로 확인하였다. 먼저 100nm 이하의 크기를 갖는 Ag 분말을 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 0~8wt% 첨가 한 후 혼합 후에 소결하였다. 나노 크기의 Ag 분말이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 Sr-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입체들을 전기적으로 연결하는 역할을 하면서 소결 과정 중 입자 성장이 일어나는 것을 방지하기 위해 통전활성 소결법(Spark Plasma Sintering)을 이용하였다.

제조 된 시편은 XRD 를 이용하여 상 분석하였고, SEM 과 TEM 을 통하여 미세구조를 확인하였다. 또한 제벡 계수, 전기전도도, 열전도도를 측정한 값을 바탕으로 Ag 첨가에 따른 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ 와 Sr-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ 의 열전 특성 변화를 분석하였다.

주요어: Thermoelectric, Cobaltite, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Ag, Composite, Figure of merit, SPS

학번: 2012-20637

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	4
2-1. 열전효과	4
2-2. 열전성능	7
2-3. 열전성능의 향상	12
2-3-1 열기전력과 전기전도도	12
2-3-2 열전도도	14
2-4. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 화합물의 열전특성	16
2-5. Composite	22
2-6. 통전활성 소결법(Spark Plasma Sintering)	27
3. 실험방법	31
3-1. 분말 및 시편 제조	31
3-2. 시편의 미세 구조 관찰	34
3-3. 열기전력 및 전기전도도 측정	34
3-4. 열전도도 측정	37
4. 결과 및 토의	38
4-1. XRD	38
4-2. 미세조직 특성	42
4-3. 전기전도도 특성	50
4-4. 열기전력 특성	54
4-5. Power factor	57
4-6. 열전도도 특성	59
4-7. 무차원 성능지수(Figure of merit, zT)	62
5. 결론	64
6. 참고문헌	66
7. 영문초록	72

1. 서론

열전재료는 재료 양단의 온도 차이가 생길 때 기전력이 발생하는 Seebeck 효과를 이용하여 열에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 친환경 소재이다. 과거에는 우주산업, 특수 분야 등에서만 사용 되어 왔으나 최근에는 자동차 산업, 체열, 폐열 및 지열 등을 이용한 발전 등 다양한 분야에서 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.¹

특히 자동차 분야에서 연료가 연소 되면서 발생하는 에너지 중 대부분이 열에너지로 빠져나가고 있어 이를 열전재료를 이용하여 약 5%의 효율 향상을 이뤄내고자 하는 연구가 진행되고 있다. 엔진부터 배기까지 발생하는 온도는 적게는 150℃에서 많게는 1000℃까지 다양하다. 따라서 고온영역에서 사용하기 위한 열전재료의 개발이 필요하다.¹⁻³

산화물 열전재료인 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 경우 비산화물 열전재료(ex. Bi_2Te_3 , CoSb)에 비하여 고온에서의 안정성, 저렴한 원료비용, 독성이 적은 점 등의 장점을 가지고 있어 고온열전재료로 많은 연구가 진행되고 있다.⁴ ⁵ 하지만 현재 발표된 산화물 열전재료들은 성능지수의 값이 크지 않은 단점이 있어 실용화에 요구되는 값에는 아직 미치지 못하고 있는 것이 사실이다.⁴

열전재료의 성능을 평가하는 기준의 하나가 성능지수(Z, Figure of Merit)이며, 성능지수에 절대온도 값을 곱한 무차원 성능지수 (dimensionless figure of merit, zT)가 열전재료의 성능 평가에 널리

사용되고 있다. 성능지수는 $zT (= \frac{S^2\sigma}{\kappa})$ 로 표현하며 S 는 제백 계수, σ 는 전기전도도, κ 는 열전도도를 의미한다. 따라서 열전 성능 지수 ZT 를 높이기 위해서는 전기전도도는 높으면서 열전도도는 낮은 재료의 개발이 필요하다.⁶

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전기 전도도 향상을 위하여 다양한 연구들이 시도되었다. Hot-pressing 이나 통전활성 소결법(Spark Plasma Sintering)을 통하여 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 향상된 밀도 값, 배향성을 얻어 특정 방향으로의 전기전도도의 향상이 보고되었다.⁷⁻¹⁰ 즉 통전 활성 소결법을 이용하면 소결과정 중 재료에 큰 압력이 가해지고 전류를 통한 줄열을 통하여 고밀도의 배향성이 있는 재료의 제작이 가능하다.⁹

또한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 다양한 원소를 치환하여 열전특성의 변화가 보고되었고, 비전도층의 Ca 이온을 이온반경이 큰 Sr 으로 부분 치환함으로써 전도층에 걸리는 in-plane stress 를 통한 이동도의 증가를 통해 전기전도도의 향상이 일어난다.^{10,12}

Mikami 는 100nm 이하의 Ag 분말을 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 전기전도도가 상대적으로 높은 나노크기의 Ag 분말을 첨가하여 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계면의 전기전도도의 향상을 보고하였다.¹⁰ 하지만 일반 소결법을 이용할 경우 장시간의 열처리 과정을 통하여 나노크기의 Ag 입자들의 입자성장이 일어나게 되고 전기전도도는 좋아지지만, 열전도도의 증가를 동반하게 된다.¹²

만약 나노크기의 Ag 분말이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grain 에 분산이 잘 된다면 기존의 마이크로크기의 Ag 에 비해서 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grain 과 Grain

사이의 electrical connection site 를 증가 시키고, Boundary scattering 을 통한 열전도도 감소를 가져올 것이라 예상하였다

따라서 본 연구에서는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전기저항을 감소시키기 위하여 나노크기의 Ag 분말을 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 0~8wt% 첨가하였다. 나노크기의 Ag 분말의 입자 성장을 방지하기 위하여 통전활성 소결법(Spark Plasma Sintering)을 이용하였다. 그리고 Sr 치환을 통하여 1 차적으로 전기전도도를 향상 시킨 Sr-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 나노크기의 Ag 분말을 첨가하여 좀 더 높은 전기전도도 향상을 목표로 하였다.

2. 이론적 배경

2-1 열전효과 (Thermoelectric effect)

열전효과는 1821 년 독일의 물리학자 Thomas Seebeck 에 의해 처음으로 발견되었다.¹ Fig 2.1-1 과 같이 Seebeck 은 Bi 금속과 Cu 금속을 접합시킨 후 한 쪽에 열을 가하면 전류가 흐르게 되는데 이 전류에 의해 발생하는 자장을 나침반을 이용하여 확인하였다. 이 효과를 제백효과라고 부르고 (Seebeck effect)라고 하며 수식으로는 다음과 같이 표현한다.²

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad [\mu V/K]$$

이 때의 S 는 온도구배에 따라 발생하는 열기전력으로 제백계수 (Seebeck coefficient)라 정의한다.

한편 이와 반대로 양단의 다른 물체에 전류를 흘려주게 되면 두금속의 접합부에서 한쪽은 열의 발생이 일어나고 다른 한쪽은 열의 흡수가 일어나게 되는데 이를 펠티어효과(Peltier effect)라고 한다.²

즉 열전효과란 열에너지와 전기에너지간의 상호 변환 작용을 가리키며, 이 효과들은 전기에너지와 열에너지의 가역적인 변화

현상들을 나타내는 공통점이 있어서 이들을 모두 합하여 열전효과라고 부른다. 제백효과와 펠티어효과에 대한 모식도는 Fig 2.1-2에 나타내었다.

이러한 열전효과를 이용하게 되면 열과 전기의 직접적인 변환이 가능하게 되고 기계적인 기계적인 직접적인 변환이 가능하므로 기계적 부분이 필요하지 않아 진동 및 소음, 배기가스 문제가 없으며 발전에 응용시 화석연료에 의존하고 있는 현재의 에너지 소비 흐름을 친환경적으로 개선할 수 있을 것으로 기대 된다. 또한 열전발전은 온도차가 유지되는 한 발전에 요구되는 동력을 얻는 것이 가능하기 때문에 태양열, 지열, 자동차의 엔진 등에서 발생하는 엄청난 양의 폐열을 이용하여 반영구적인 발전을 할 수 있다는 장점이 있다. 지열, 해양열 등의 자연에너지뿐만 아니라 공장폐열이나 각종 열기관의 폐열 등 이용할 수 있는 열원이 다양하므로 녹색에너지 기술로서 매우 유망하다.¹

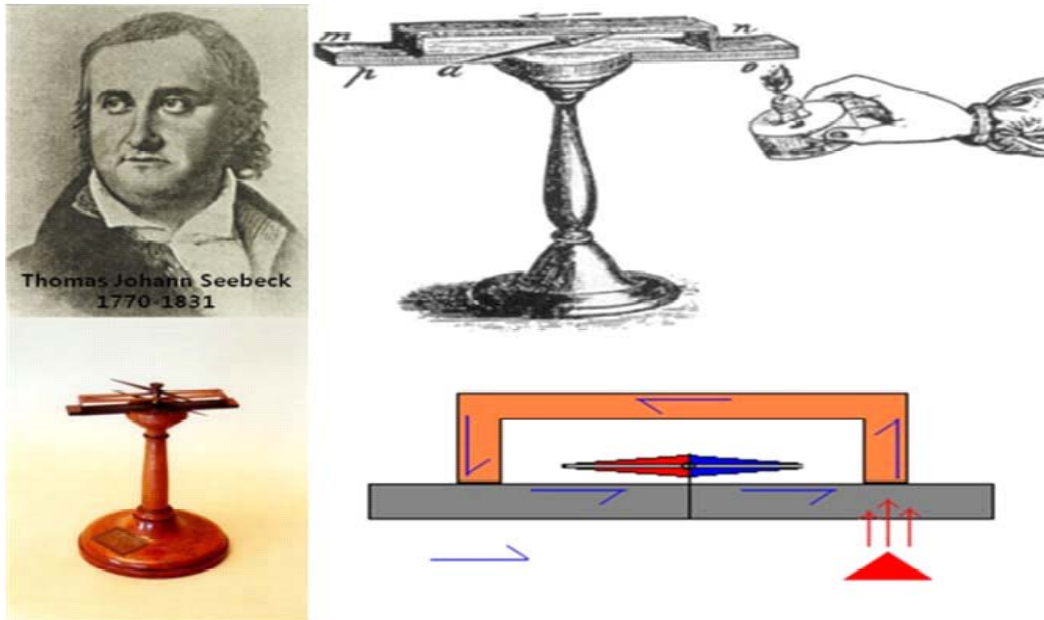


Fig 2.1-1. Seebeck's experiment

Seebeck Effect

Peltier Effect

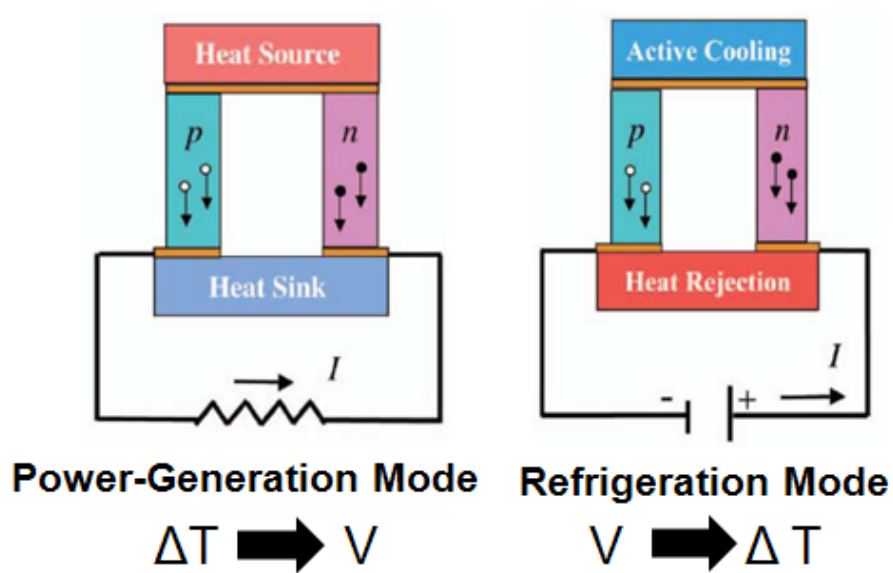


Fig. 2.1-2. Schematic of Thermoelectric effect

2-2. 열전 성능 (zT , Figure of merit)

열전 재료의 객관적인 성능을 표현하는 방법은 일반적으로 무차원 열전성능지수인 zT (dimensionless figure of merit)이다. 그렇다면 zT 값이 의미하는 바를 살펴보도록 하자.

그 전에 열전발전은 제벡효과를 이용하여 열기전력을 얻는 것을 의미하므로 열기관에서 내부손실을 고려하지 않을 때의 발전 효율은 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$\eta \text{ (Efficiency)} = \frac{\text{Load 에 공급 되는 전기 에너지}}{\text{Hot junction 에서 흡수되는 열에너지}}$$

이 발전효율을 계산하기 위해서는 먼저 재료 내에 공급되는 열에너지의 양을 알아 볼 필요가 있다. 이를 위해서는 고온 부에서 유입되는 열에너지에서 저온 부에서 빠져나가는 열ener지를 빼주면 된다. 이 둘을 각각 q_a, q_d 라 하면 다음과 같다.

$$q_a = ST_h I - \frac{rI^2}{2} + \kappa\Delta T$$

$$q_d = ST_c I + \frac{rI^2}{2} + \kappa\Delta T$$

여기서 S 는 두 반도체 열전재료의 열기전력 차이를 의미하며, r 은 내부저항, κ 는 열전도도를 각각 의미한다. I 는 Load 내에 흐르는 전류이다. 만약 시스템 내부에서의 에너지 손실이 발생하지 않는다고 가정하면 발전출력은 고온부로 들어오는 유입열과 저온부로 빠져나가는 방열량과의 차이이므로 다음과 같다.

$$P_g = q_a - q_d = (S\Delta T - rI)I = I^2 R_L$$

R_L 의 값은 Load 에 걸리는 저항 값이다. 여기서 전류 값에 대해 정리해주고 전체 효율 즉, P_g/q_a 를 계산하면 다음과 같다.

$$\eta = \frac{P_g}{q_a} = \frac{R_L S^2 \Delta T^2 / (r + R_L)^2}{ST_h I - \frac{I^2 r}{2} + \kappa \Delta T}$$

이 식에서 R_L/r 의 값을 m 으로 정의하면 효율을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\frac{m}{1+m}}{1 + \frac{1+m}{zT_h} - \frac{\Delta T}{2T_h(1+m)}}$$

여기서 z 는 다음과 같다.

$$z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

이 z 의 값을 열전재료의 성능을 평가하는 성능지수(figure of merit)라고 하며 단위는 온도의 역승(K^{-1})이다.¹⁻²

최대 효율을 구하려면 $\partial\eta/\partial m$ 이 ‘0’이 되는 극대값을 구하면 된다. 즉 편미분을 취하여 최대가 되는 m 의 값을 M 으로 표현하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{R}{r}\right) = \sqrt{1 + zT} = M$$

이 M 의 값을 다시 앞서 계산한 효율 η 에 대입하면 최종적인 효율은 다음과 같다.

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + \left(\frac{T_c}{T_h}\right)} = \eta_c \gamma$$

$$\eta_c = \frac{T_h - T_c}{T_c}, \gamma = \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + \frac{T_c}{T_h}}$$

여기서 η_c 의 값은 열기관의 최대 효율인 carnot 효율이며 γ 는 물질상수(parameters of the materials)이다. 즉 성능지수, z 의 값이 증가할수록 전체 시스템의 효율은 카르노 기관의 열효율에 점점 가까워 지며 그 경향성을 Fig 2.2-1 에 나타내었다.

앞서 언급한 재료의 성능지수, z 에 해당온도 $T = \frac{T_h + T_c}{2}$ 를 곱한 항, zT 를 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit) 라 하며 열전재료의 성능을 나타내는 단위로 사용한다. 열전재료로서 높은 효율을 갖는다는 것은 zT 값이 크다는 것이고, 이러한 값을 얻기 위해서는 재료의 제벡계수, 전기전도도는 높고 열전도도는 낮아야 한다.

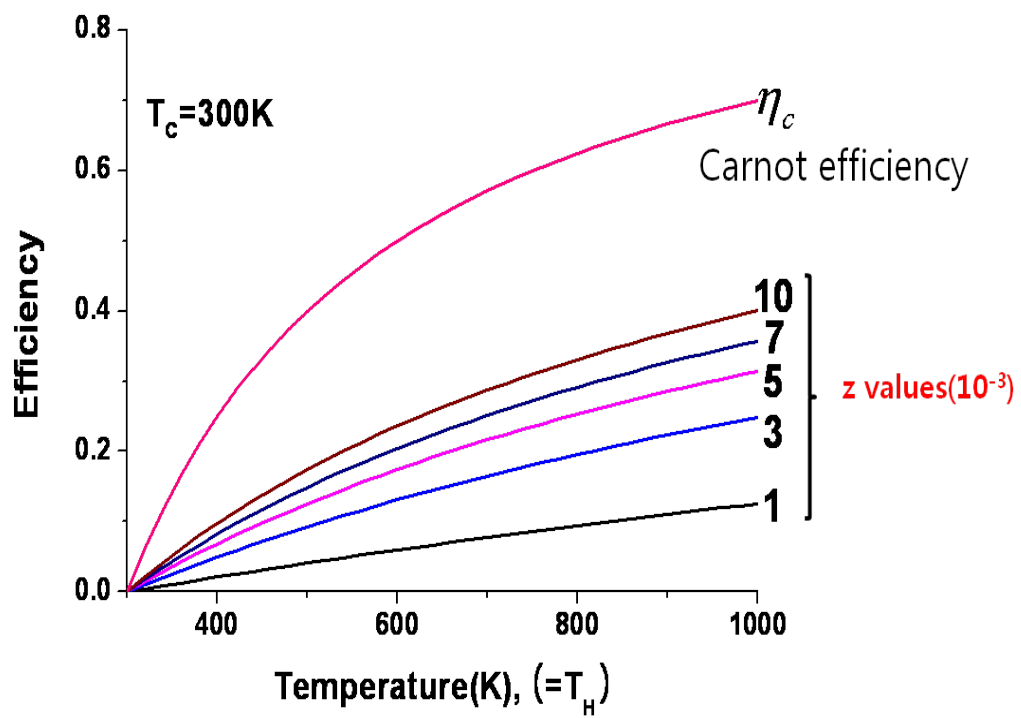


Fig 2.2-1. Efficiency of heat engine on various z values

2-3. 열전 성능의 향상

2-3-1. 열기전력과 전기전도도

(Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity)

한 재료 내에 온도 구배가 있을 때 전하 이동자 (charge carrier)의 재배열이 일어나 전위차를 형성시키는 현상을 Seebeck effect 라하고 온도 차이에 대한 전위차의 비를 Seebeck coefficient 또는 열 기전력 (thermoelectric power)이라 한다.

열기전력은 전하의 농도가 충분히 많은 금속이나 축퇴된 반도체 물질들의 경우 다음과 같은 식으로 근하사여 표시 할 수 있다.¹³

$$S = \frac{8\pi^2 k_b^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

여기서 k_b 는 볼츠만 상수, e 는 전자의 전하량, h 는 플랑크 상수 m^* 는 캐리어의 유효질량이며 n 은 전하의 농도를 의미한다. 즉 이 식을 통하여 열기전력은 전하의 농도와 캐리어의 유효질량 그리고 온도에 따른 함수임을 알 수 있다.

재료의 성능지수 ZT 를 얻기 위해서는 높은 열기전력이 요구되므로 이를 위해서는 높은 유효질량과 낮은 전하농도의 값이 요구됨을 알 수 있다.

전기전도도 (σ)는 전기 비저항 (ρ)의 역수이고, 도체 내에 전기장이 있을 때, 전하가 이동하여 전류를 발생시키는 일이다. 전기전도도 (σ)는 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu$$

여기서, ρ 는 전기 전기전도도의 역수인 비저항 값이며, n 은 전하농도, e 는 전하량, μ 는 전하의 이동도이다.

전하량은 결정되어 있는 상수이고, 이동도의 값이 캐리어의 유효질량에 반비례함을 고려하면 높은 전기전도도를 얻기 위해서는 높은 전하농도 값, 그리고 낮은 유효질량이 요구 됨을 알 수 있다.

하지만 전기전도도는 열기전력과는 반대되는 경향을 보이는 것을 알 수 있고, 따라서 열기전력과 전기 전도도가 모두 높은 값을 동시에 얻는 것은 쉽지 않아 최적의 전하농도의 값을 얻는 것이 중요하다.

전하농도는 $10^{19} \sim 10^{21} \text{ #/cm}^3$ 의 정도의 값에서 대부분의 물질에서 최적의 열전 성능을 가지게 된다고 Synder, Mahan 등에 의하여 보고 된 적이 있다.¹³⁻¹⁴

2-3-1. 열전도도 (Thermal conductivity)

우수한 성능지수를 갖는 열전 재료를 얻기 위해서는 낮은 열전도도 특성을 나타내야 한다. 열전도에 기여하는 요인은 두 가지로 나눌 수 있는데 하나는 캐리어에 의한 열전도(electronic thermal conductivity)이고 다른 하나는 격자진동 즉, phonon 에 의한 열전도 (lattice thermal conductivity)이며 아래의 식으로 표현된다.¹³

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l = L\sigma T + \frac{1}{3}C_v^{ph}$$

여기서 κ_e 는 캐리어에 의한 열전도도, κ_l 은 격자진동에 의한 열전도도이다.

캐리어에 의한 열전도(κ_e)는 Wiedemann-Franz 법칙에 의해 $L\sigma T$ 와 같다.²

여기서 L 은 로렌츠 상수로서 다음과 같은 값을 가지게 된다.

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-1}$$

자유전자에서 약 $2.4 \times 10^{-8} (\text{J}^2\text{K}^{-2}\text{C}^{-2})$ 값을 갖고, 위 식으로부터 κ_e 는 전기전도도에 비례함을 알 수 있으며 전기전도도와 κ_e 역시 독립적으로 제어가 쉽지 않음을 알 수 있다.

실제로 Ito 는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 Ag 분말을 첨가하여 전기전도도 향상을 보고하였지만, 열전도도 또한 높아졌다고 보고하였다.¹⁰

따라서 열전도도를 줄이려는 대부분의 연구는 격자진동에 의한 열전도(κ_l)를 감소시키는 방향으로 이루어진다.^{2,15} κ_l 을 감소시키기 위한 방법으로 재료 내부에 phonon 의 산란을 일으키는 곳(phonon scattering center)을 생성시켜 phonon 의 평균자유항로(mean free path)를 줄이는 방법이 고안되었다.

대표적인 방법으로는 나노 구조체 내부에 나노 복합체라 불리는 물질을 집어 넣음으로써 산란지점(Scattering center)의 숫자를 증가시켜서 K_{ph} 값을 낮추는 방법이다.¹⁵⁻¹⁶

2-4. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 화합물의 열전특성

열전재료들의 온도에 따른 열전성능 지수를 Fig 2.4-1 에 나타내었다. 이 열전재료들은 크게 산화물과 비산화물 열전재료로 구분 할 수 있고, 현재 가장 많이 사용되는 열전재료는 비산화물 열전재료인 Bi_2Te_3 , Pb_2Te , CoSb_3 등이다.¹³ 이 물질들은 산화물 열전재료에 비하여 높은 열전특성을 가지고 있기 때문에 가장 많이 이용되고 있지만, Bi 나 Pb 계열은 인체에 유해한 성분을 지니고 있으며, 금속계열이기 때문에 원소들은 양이 제한되어 있다. 또한 이들은 고온에서 작동 시 열적, 화학적 안정성이 떨어진다는 치명적인 단점을 때문에 고온영역에서의 활용에 제약이 있다.⁴

열전재료를 이용하는 대표적인 분야는 자동차 분야이다. Fig 2.4-2 에 의하면 연료를 연소할 때 자동차를 움직이는데 실제로 사용되는 에너지는 약 25%이고 사용되고, 나머지는 대부분 열에너지로 낭비가 된다. 따라서 이 폐열을 열전효과를 통해서 재사용하려는 많은 연구가 진행되고 있으며, 이를 통해 5% 연비향상을 이끌어 내는 것이 목표이다.³ 엔진에서 발생하는 열은 대략 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 정도가 되는데 현재 사용되는 Bi_2Te_3 CoSb_3 같은 경우에는 해당 온도에서는 사용할 수가 없기 때문에 고온에서의 열전소자 적용 시 이들 재료들을 대체 및 보완 할 수 있는 재료의 개발이 필요하다.¹⁻³

이러한 필요에 적합한 재료가 바로 산화물 열전재료라 할 수 있다. 산화물 열전재료의 경우 비산화물 열전재료에 비하여 가격이 저렴하며,

고온에서 화학적, 열적 측면에서 비산화물 열전재료에 비하여 안정하다는 장점이 있다. 하지만 산화물 열전재료의 경우 기존의 비산화물 열전재료에 비하여 낮은 열전성능 지수를 가지고 있다. 따라서 우수한 성능을 가지는 산화물 재료의 개발이 된다면 고온영역에서의 활용 가치는 더욱 더 커질 것으로 기대된다.

산화물 열전 재료 중에서도 우수한 열전특성으로 인해 활발하게 연구가 되고 있는 재료는 P-type 의 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 를 꼽을 수 있다.¹⁷⁻²⁶ 이 재료의 결정 구조를 Fig 2.4-3 나타내었다.

이 재료의 결정구조는 1997 년 Terasaki²⁷ 에 의해 발표 된 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 와 유사한 구조를 가지고 있는데 전도층으로 알려진 CoO_2 와, 비전도층으로 알려진 Ca 층이 결정 구조 내에 따로 존재하는 형태이다.²⁸ Ca 층은 임위로 분포한 공극의 위치로 인하여 전자의 전도를 방해하는 층으로 알려져 있는데, 이는 구조가 Phonon glass electron crystal 의 구조에 가깝다는 것을 의미한다.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전체 구조는 Monoclinic 의 구조이며, 전도층인 CoO_2 은 hexagonal 구조를 이루고, 비전도층인 Ca 층은 rock-salt 구조를 이루고 있다. 이러한 두 개의 층이 연속에서 층을 이루는 ‘misfit’구조를 이루고 있다. 또한 이들의 격자상수는 서로 다른데 전도층인 CoO_2 의 b 축 길이는 약 2.8185 Å 이고 전도층인 Ca 층의 b 축 길이는 4.5741 Å 이다.⁸

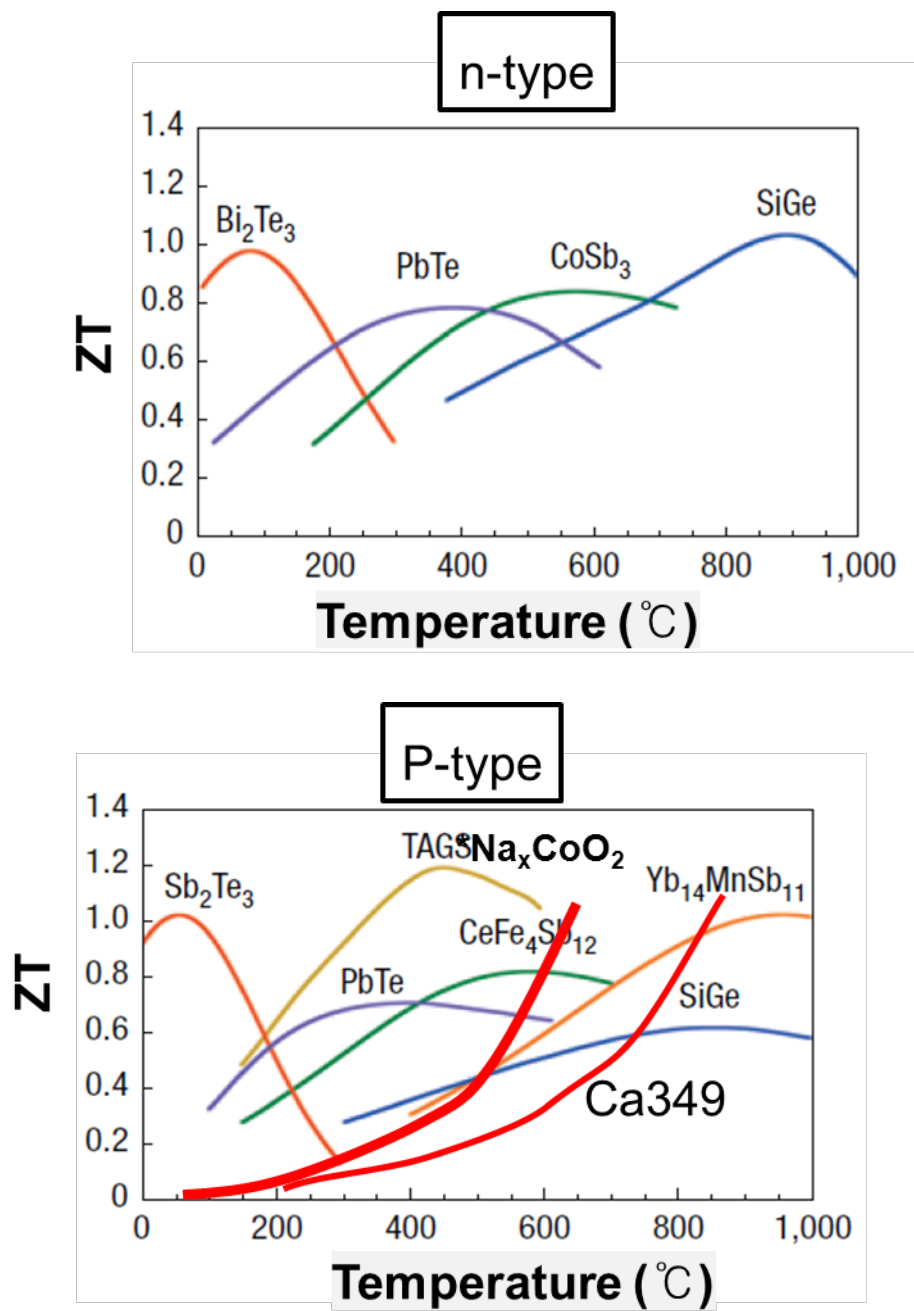


Fig 2.4-1. Various thermoelectric zT values

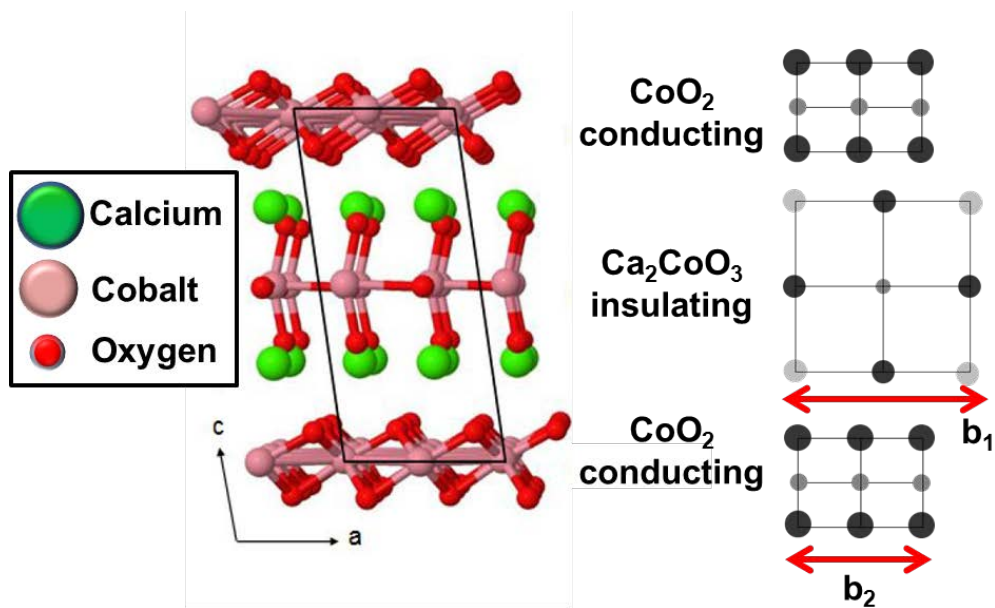


Fig 2.4-3. Crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

	In-plane(ab)	Out-of-plane(c)
Resistivity(ρ)	$\sim 50 \text{ s/cm}$	0.3 S/cm
Seebeck coefficient(S)	$120 \mu\text{V/K}$	$\sim 60 \mu\text{K/K}$

Table. 2.4-1. Anisotropy properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

이러한 ‘misfit’구조를 이루는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 결정구조는 이방성 성질을 가지고 있다. Masset⁸ 등은 단결정 상태의 전기전도도와 제백계수를 측정하여 In-Plane(ab plane) 방향과 Out of plane(c plane) 방향의 값이 다름을 확인 하였고 그 값은 Table 2.4-1에 나타내었다. 이 값을 통해 두 방향의 전기전도도 값의 차이가 큰 것을 알 수 있고, 만약 ab plane 방향으로의 전류가 흐를 경우 전도층인 CoO_2 층을 따라 전류가 흐를 수 있으므로 높은 전도도를 얻을 수 있을 것이다.

2-5. Composite

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 는 비산화물 열전재료에 비해서 낮은 열전성능을 가지고 있다. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 열전성능을 높이는 방법으로 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 전기전도도가 높은 재료를 첨가하여 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 계면 사이의 전기적인 연결 역할을 하여 전기전도도를 향상 시킬 수 있다. 이러한 방법을 Composite 을 통한 열전성능 향상법이라 한다.

실제로 Mikami, B.Rivas 등은 전기전도도가 높은 나노크기의 Ag 분말을 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 첨가하여 전기전도도의 증가를 보고하였고,^{10,12,29-32} Fig 2.5-1 는 지금까지 보고되었던 Ag composite 이용한 연구결과이다. 모든 연구 결과에서 Composite 방법을 이용하여 Ag 분말을 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 첨가하였을 때 모두 전기전도도 향상을 보고하였다. 이는 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grains 사이에 위치하여 계면을 전기적으로 이어주는 Connection site 의 역할을 하여 전기전도도가 향상된 것으로 해석된다.

하지만 Composite 방법을 통한 전기전도도 및 제벡계수는 보고되었지만, 열전도도에 대한 정보는 미흡하다. 열전성능 지수는 전기전도도, 제벡계수 그리고 열전도도의 함수이기 때문에 전기전도도의 향상이 전체의 열전성능 지수인 ZT 의 향상을 의미하는 것은 아니다. 열전도도를 보고한 Ito¹² 등은 전기전도도는 열전도도와 비례관계에 있다고 하였다. 실제로 Ito 등은 미세구조 분석을 통해 100nm 정도의 크기를 가지는 Ag 분말이 소결 후에는 ~15 um 크기로

성장하였음을 확인하였고, 결과적으로 전기전도도 뿐만 아니라 열전도도가 증가할 것이라고 예상하였다. Fig 2.5-2 와 Fig 2.5-3 는 Ito 그룹에서 발표한 미세구조와 전기전도도 및 열전도도이며, 예상과 같은 경향을 보였다. Ag 의 입자 성장이 일어난 이유는 소결 조건을 원인으로 뽑을 수 있다. 대부분 연구들이 20h 이상의 장시간 혹은 높은 온도에서 소결하기 때문에 Ag 의 입자성장과 Agglomeration 을 방지할 수 없었다.

만약 나노크기의 Ag 분말의 입자성장을 억제한다면 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Grains 사이에서 전기적인 연결 역할을 하는 수가 더 증가하여 좀 더 높은 전기전도도를 얻을 수 있을 것이며, 열전도도는 Boundary scattering 을 통한 열전도도의 오히려 감소하는 효과를 얻을 수 있을 것이다. 실제로 Lee K.H 은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 100~200nm 크기의 Ag 입자들을 잘 분포 시켜 열전도도를 감소시켰다.¹⁶

Group	Matrix	Ag Source	S	Sintering		s	k
Mikami ¹⁰	Ca ₃ Co ₄ O ₉	Ag ₂ O < 1µm	-	Hot-press	800 °C 20h	↑	?
Ito ¹²	Na _x Co ₄ O ₉	Ag ~0.5µm	↑	Mechanical milling	880 °C 20h	↑	↑
B.Rivas ³²	BiCo ₄ O ₉	AgNO ₃ ~100nm	↓	Spray-Drying	600 °C 30h	↑	?
Xiang ²⁹	Ca ₃ Co ₄ O ₉	AgNO ₃ ~100nm	↓	Hot-press	900 °C 1h	↑	?
Song ³⁰	Ca ₃ BiCo ₄ O ₉	AgNO ₃ ~1µm	↓	SPS	800 °C 4h	↑	?
Ito ³¹	Ca ₃ Co ₄ O ₉	CH ₃ COOAg ~1µm	↓	Sol-gel	800 °C 20h	↑	↑

Fig 2.5-1. Various thermoelectric properties of other groups using Ag

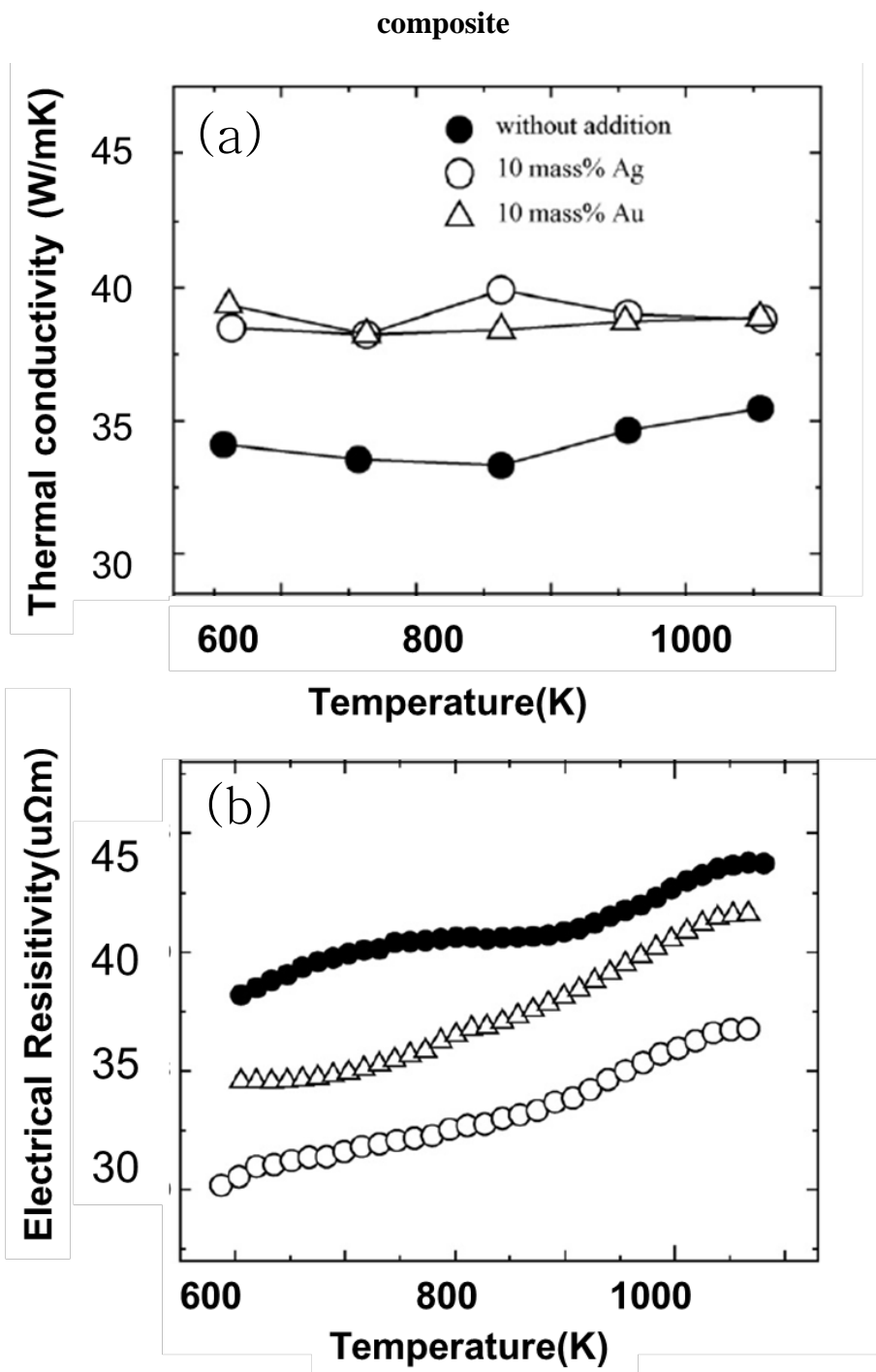


Fig 2.5-2. (a)Electrical conductivity and (b)Thermal conductivity of Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Au-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ito group)

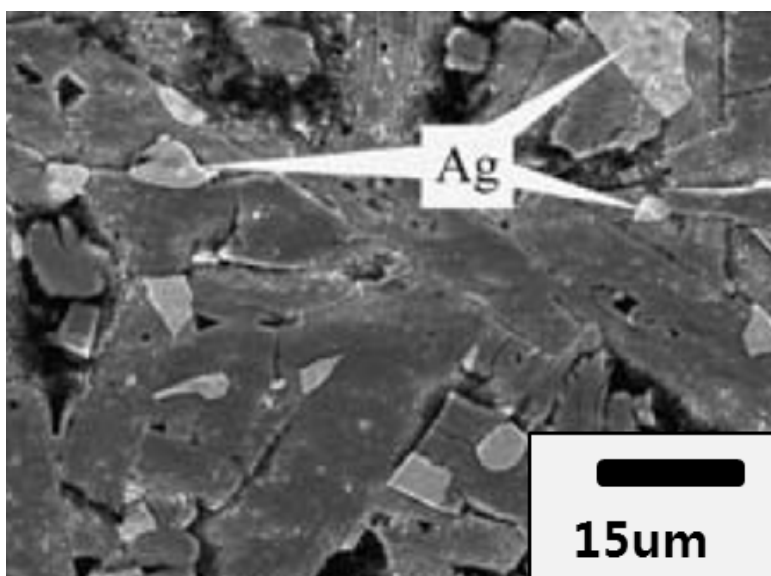


Fig 2.5-3. SEM image of of 10wt% Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ito group)

2-6. 통전 활성화 소결법 (Spark Plasma Sintering)

통전 활성화 소결법(Spark Plasma Sintering)은 Reactive-template grain growth method³³, Single-Crystal composite templating³⁴과 같이 높은 밀도를 가지는 재료를 얻고자 할 때 이용되는 소결법 중 하나이다. 이 외에도 통전 활성화 소결법 (Spark Plasma Sintering)은 일반적인 Solid state reaction 방법뿐만 아니라 기존의 상압 소결 방식들에 비해 상대적으로 단시간에 소결이 가능하다.

통전 활성화 소결법은 1930년대 말 미국에서 전기에너지를 이용한 소결 방법에 관한 방법을 연구하면서 시작되었으며, 1960년에 plasma sintering에 대한 이해가 되기 시작하면서 일본의 Inoue⁷⁻⁸에 의해서 적용되었다. 현재는 열전재료에 가장 많이 쓰이고 있는 소결법이다.

Fig 2.6-1, Fig 2.6-2 는 통전 활성화 소결 장치 기구 및 소결 과정에 대한 도식을 보여주고 있다. Graphite die에 넣은 분말 입자가 일축으로 압력을 받으며, 소결 초기에는 Pulse 형태의 직류 전류가 분말 사이의 틈에 고온 플라즈마를 발생시키고 이로 인해 자발적인 열이 발생한다. 이 열에 의해 입자와 입자 사이의 neck이 형성되면서 전류에 의한 Joule heating을 통하여 시편자체의 발열이 일어나게 된다.

통전 활성화 소결법은 단시간 소결을 통하여 입자성장을 억제하는 것이 가능하기 때문에 나노크기의 입자를 가지는 소결체를 제작할 수 있다는 장점이 있다. 실제로 Al_2O_3 , Si_3N_4 등과 같은 물질을 이용하여 나노크기 입자를 갖는 소결체를 얻는 결과들도 보고가 되었고,³⁵⁻⁴⁰

최근에는 나노크기의 Ag 분말을 통전 활성화 소결법을 이용하여 나노크기의 입자를 갖는 고밀도 소결체를 얻었다.⁴¹ 이를 통해 통전 활성화 방법을 이용하여 나노크기의 Ag 분말을 Composite 형태로 첨가하여 입자성장을 억제 한다면 전기전도도의 향상과 열전도도의 감소를 기대할 수 있을 것이다.

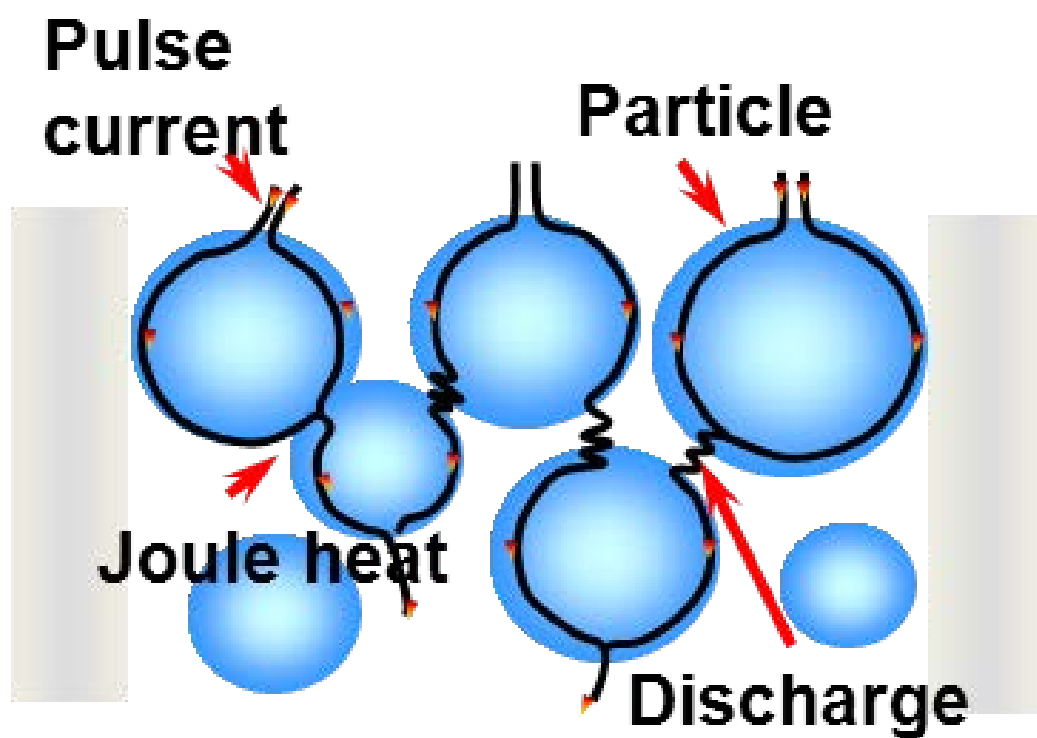


Figure 2.6-1. Schematic of SPS mechanism

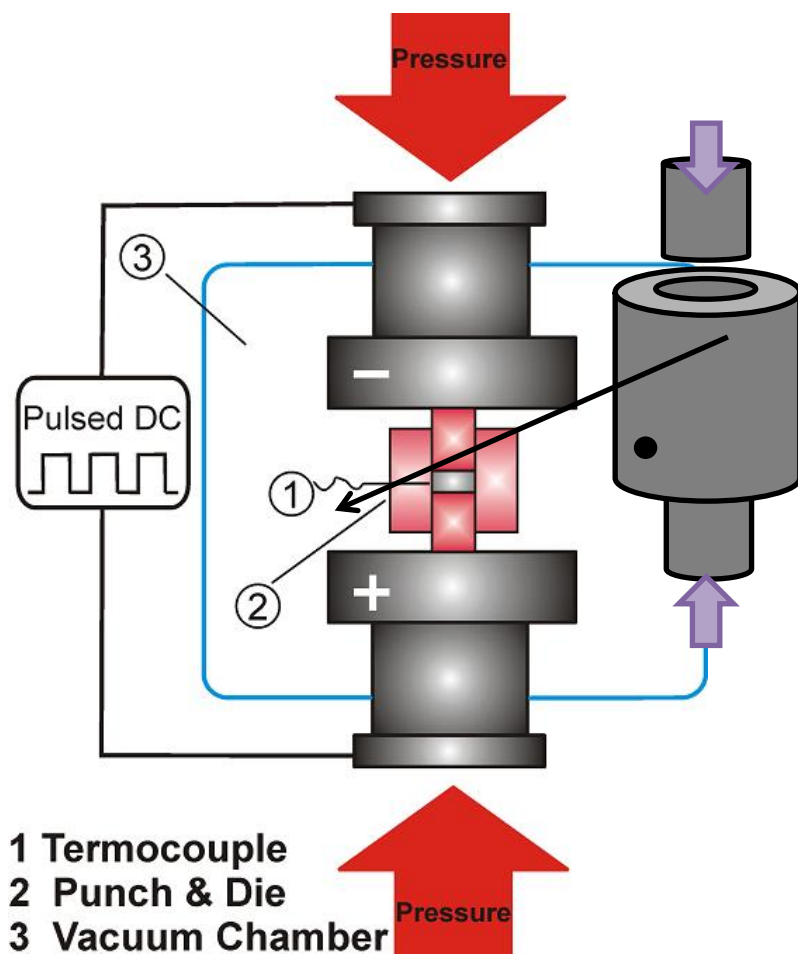


Fig. 2.6-2 Schematic of conventional SPS system

3. 실험 방법

3-1. 분말 및 시편 제조

본 실험에서는 원료 분말로 CaCO_3 , Co_3O_4 , SrCO_3 (99.9% 고순도사, Japan)를 사용하였다. 먼저 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말을 합성하기 위해 각 분말의 양을 화학량에 맞도록 계산한 후 에탄올과 Zr-ball을 1 : 1 : 1 비율로 혼합 후에 120rpm 24h 조건에서 볼-밀링(ball-milling)하였다. 건조 후 핸드 프레스를 이용하여 원통형으로 분말을 성형하였다. 이후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 900°C 12시간 동안 하소 과정을 거쳤다. 1차 하소 과정이 끝난 소결체를 분쇄하며 성형, 혼합 및 하소 과정을 동일한 조건으로 한번 더 한다. 2차 하소한 샘플들을 분쇄하여 시작 물질인 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 을 얻었다. XRD분석 및 SEM을 통하여 예상하는 상($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$)이 합성되었음을 확인하였다. 소결 조건은 Phase diagram을 참고하였다.

나노 크기의 Ag 입자가 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 시편을 만들기 위해 먼저 Ag (100nm 이하의 입자로 구성된 Ag powder를 0,2,4,6,8wt%까지 각각 첨가하였다. 첨가 후 Ag의 분산을 위해 에탄올과 Zr-ball을 1 : 1 : 1 비율로 120rpm 24h 조건에서 볼-밀링(ball-milling)하였다. 건조 후에는 각각의 분말들을 원통형의 탄소 몰드 안에 넣고 아래 위는 탄소 시트를 깔았다. 소결 방법은 나노크기의 Ag의 입자성장을 방지하기 위하여 통전활성 소결법(SPS;

Spark Plasma Sintering)을 이용하였는데, 소결 과정은 40Mpa(500kg) 압력과 100℃/min의 승온속도로 550℃에 도달한 후에 550℃에서 5분 소결하였다. 소결 후 상온으로 온도를 낮추고 탄소 몰드에서 디스크형태의 샘플을 얻었다. 시편에 붙어있는 탄소 시트는 연마지를 이용하여 제거하였다. Fig 3.1-1 은 SPS 소결 과정을 나타낸다.

● **Fabrication Ag-Added oxide bulk material**
(Direct SPS process after mixing)

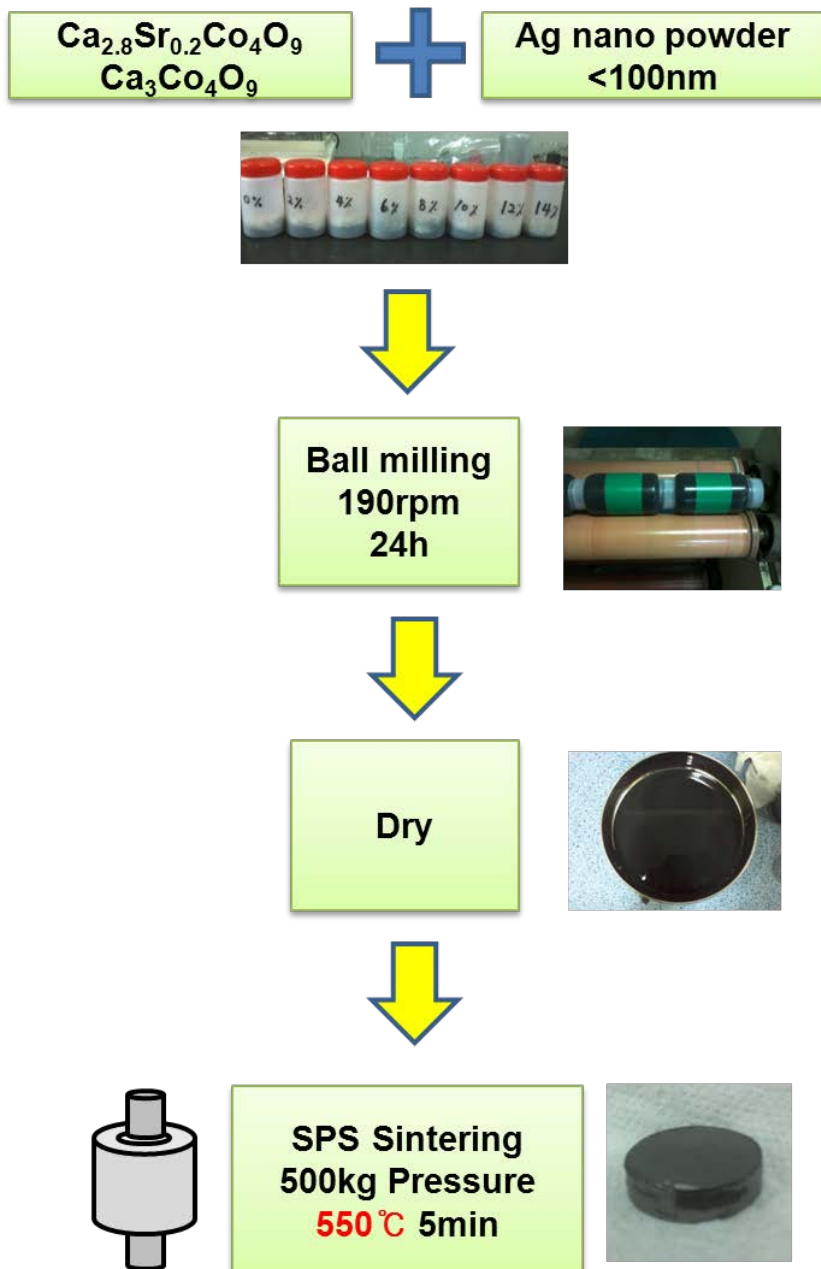


Figure 3.1-1 Experimental procedure

3-2. 시편의 미세구조 관찰

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말에 Ag 나노 파우더를 0~8wt%까지 첨가한 후 SPS 소결하여 제조한 샘플들을 XRD (New-D8 Advance, Bruker) 분석을 통하여 상을 확인 하였고 FE-SEM (SU-70, Hitachi)과 HR-TEM (JEM-3000F, JEOL) 을 이용하여 소결 전 후의 미세구조를 관찰하였다.

SEM 측정시 다이아몬드 커팅 휠을 이용하여 디스크 형태의 샘플에 가해지는 압력방향에 수직한 면의 미세구조를 관찰 하였고 추가적으로 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통하여 시편 내에 존재하는 Ag 입자의 크기와 분포를 확인 하였다. 하지만 나노 단위의 크기를 가지는 Ag의 입자를 보다 명확하게 확인하기 위하여 TEM 분석을 통하여 시편의 미세구조를 확인 하였다.

3-3. 열기전력 및 전기전도도 측정

(Seebeck& Electrical conductivity measurement)

재료의 열전특성을 측정하기 위하여 SPS 제작한 디스크 형태의 샘플을 다이아몬드 커팅날을 이용하여 측정에 적합한 바(2.5mm x 2.5mm x 10mm)형태로 가공하였다. 측정은 보편적인 4-Probe 방법을 사용하였다. 시편의 승온을 위해서는 직접 제작한 전기로를 사용하는데 시편의 열기전력을 동시에 측정하기 위해서는 측정용 로의 내부에 많은 전선들이 필요하다. 만약 많은 도선을 한번에 넣게 되면

측정장비의 안정성 및 도선간의 접선이 일어나 측정에 어려움이 있게 되어 원활한 측정을 위하여 퀴츠 튜브를 직접 제작하였고, 각 도선들을 전류용 도선으로 겹하여 이용하는 방식을 취하였다. 퀴츠 내부 한쪽에는 저항 가열체를 넣어 샘플의 양단에 온도차이를 주어 열전도도와 제백 계수를 측정하였다. Fig 3.3-1에는 측정용 퀴츠의 도면을 나타내었다. 측정을 위한 프로그램은 LabView 8를 통해 제작하였고, 장비는 Current Sourcem Nano Voltmeter, 릴레이 보드 등이었으며 전체 시스템을 릴레이 보드(USB 8 channel relay card product, USB8PR2, EasyDAQ, UK)를 이용하여 제어하였다. 각각의 시편의 전기전도도와 제백 계수는 573~973K까지 약 50도간격으로 측정하였다.

3-4 열전도도 측정

열전도도를 구하기 위해서는 시편의 밀도, 열 확산계수, 비열의 값이 필요하다. 시편의 밀도는 널리 쓰이는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고 열 확산계수와 비열은 Laser flash 법을 이용하여 측정하였다. Laser flash 법은 비접촉 측정방법으로 표면에서의 열 손실을 적게 함으로써 오차가 적고 빠른 시간 안에 측정 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점으로 시편을 원기둥 형태로 가공하여 Laser flash 측정 장비 중 하나인 독일 NETZSCH 사의 LFA 457(한국세라믹기술원)을 사용하여 측정 하였다.

Laser flash 법을 이용한 열 확산계수의 값은 열기전력, 전기 전도도와 마찬가지로 573~973K까지 측정하였고, 간격은 100도 간격으로 측정하였다.

다만 통전 활성 소결법으로 만들어진 시편은 넓지만 3mm 이하의 얇은 원통형의 구조를 가지고 있기 때문에 시편의 가공에 한계가 있다. 따라서 실제 전기전도도와 열 확산계수의 측정 방향은 같지 않아 성능지수를 계산한 값이 정확한 값이 아닐 수 있다는 것을 미리 밝혀둔다.

4. 결과 및 토의

4-1. XRD

Fig 4.1-1 은 나노크기의 Ag가 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 나노크기의 Ag가 첨가된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말을 각각 통전 활성화 소결법으로 소결 한 후의 XRD 측정 결과이다. A.C.Masset²⁸ 등이 제시한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말의 패턴과 본 실험에서 제작한 XRD 데이터를 비교하였다. 먼저 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 나노크기의 Ag를 첨가해준 시편의 XRD를 통해서 Ag의 첨가량이 증가할수록 Ag의 Intensity가 증가하는 것을 확인 하였고, 다른 Position의 Intensity는 변함이 없었고, JCPDF(00-062-0692)에 제시 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 패턴과 비교 하였을 때 Peak shift는 관찰 되지 않았다.

다음은 Ag가 첨가된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 XRD 패턴을 비교하였다. Ag가 첨가된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우에도 Ag의 첨가에 따른 Ag Intensity가 증가하는 것을 확인하였다. 다만 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 XRD 패턴과 비교를 하였을 때 $2\theta = 37.5051, 39.3710, 39.7090$ 위치에서 왼쪽으로 Peak shift가 일어난 것을 확인하였다. 이러한 경향은 JCPDF(00-058-0661)과 2011년에 Kwon 등에 의해 보고된 XRD 패턴과 같은 경향을 보이고 있다. 그들에 의하면 이온반경이 큰 Sr이온이 상대적으로 이온반경이 작은 Ca이온을 부분 치환하면서 비전도층인 Ca층과 전도층인 CoO_2 층의 격자상수를 증가시키는데, 비전도층의 격자상수의 증가량이

전도층의 격자상수 증가량보다 크다고 보고 하였다. 이에 따라 $2d\sin\theta=n\lambda$ 회절 조건에 따라 격자상수 d 값이 커지게 되면 θ 값이 작아져 상대적으로 Peak이 왼쪽으로 Shift 되고, 비전도층의 격자상수 증가량이 더 크기 때문에 좀더 왼쪽으로 shift 되는 것이다.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 Sr이 도핑 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와의 XRD 패턴의 Peak shift에 대한 데이터를 Fig 4.1-2 에 나타내었다.

따라서 XRD 분석을 통해 Ag 분말의 소량이 도핑이 될 가능성을 배제 할 수는 없지만, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 Ag를 첨가 하여 소결 하였을 때 Ag의 관한 peak shift가 일어나지 않고 Ag Intensity가 증가하는 것으로 보아 Ag 입자 대부분이 도핑 되지 않고 따로 존재하는 것으로 분석 된다.

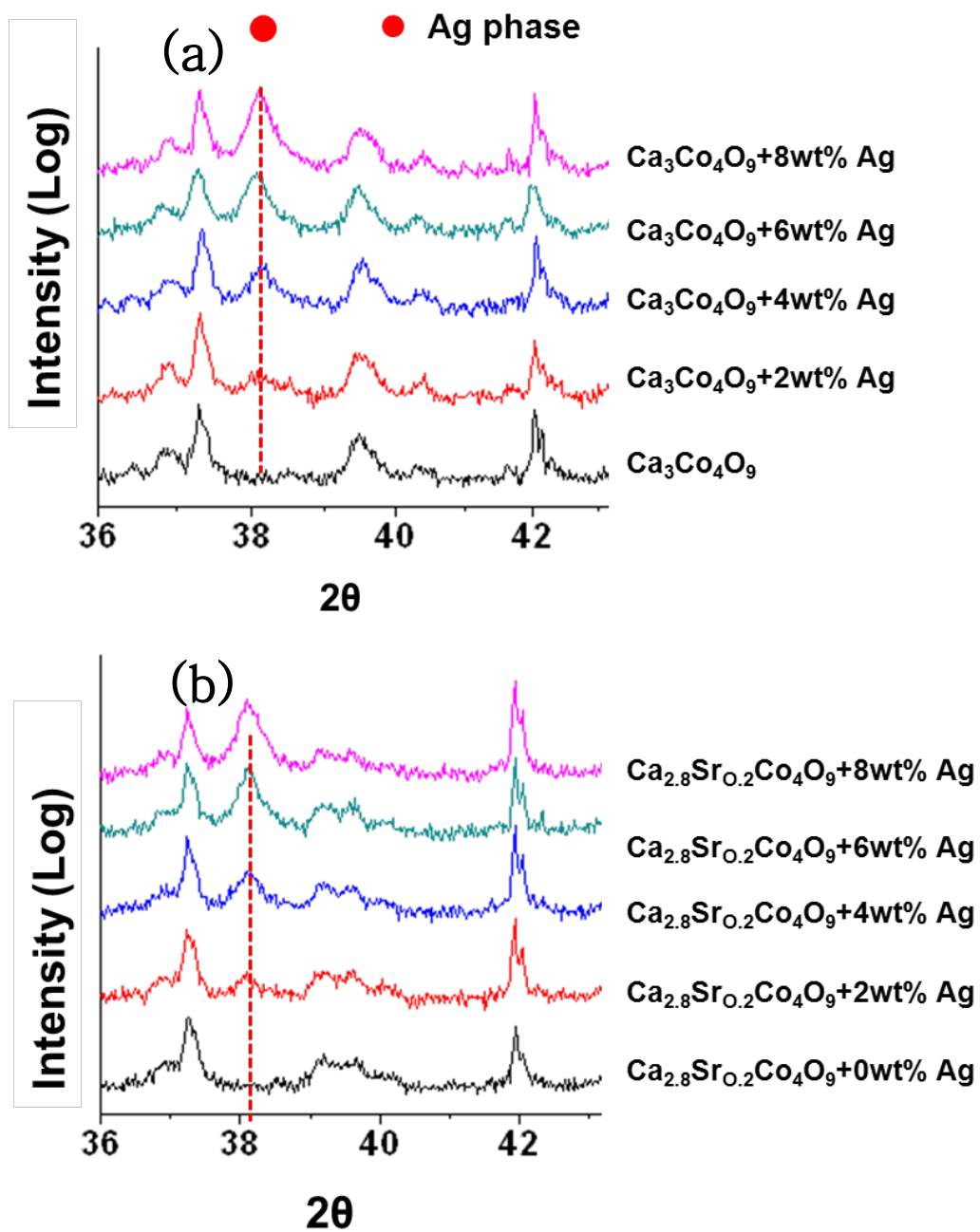
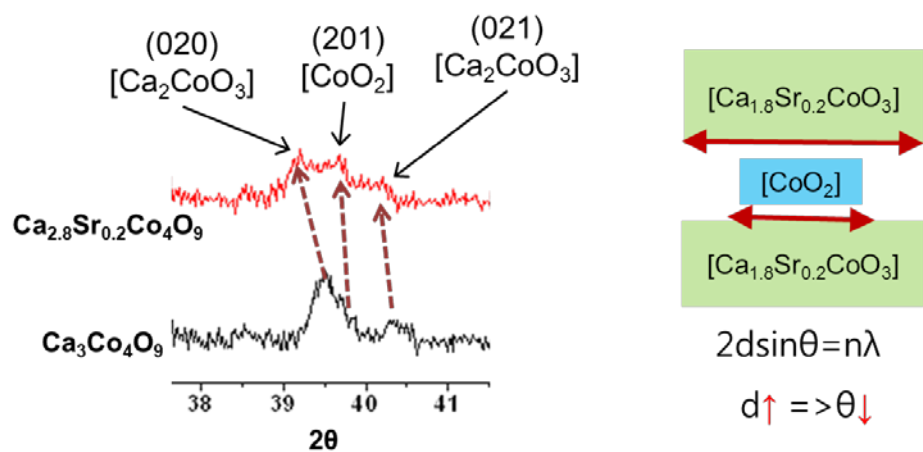


Fig 4.1-1. XRD date after SPS

(a) Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, (b) Ag-added $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$



	Layer	d-spacing ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)	d-spacing ($\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$)	d-spacing change
(020)	Ca_2CoO_3	2.2867	2.3051	+0.02
(201)	CoO_2	2.2680	2.2741	+0.0061
(021)	Ca_2CoO_3	2.2372	2.2539	+0.016

Fig 4.1-2. peak shift of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Sr doping

4-2. 미세조직 특성

Fig 4.2-1 은 처음에 제작한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 나노크기의 Ag 분말과 볼 밀링 후 mixture 의 미세구조를 각각 관찰한 SEM 이미지이다. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 는 약 3~5 μm 입자크기를 가지고 Ag 는 100nm 이하의 입자크기를 가지는 것으로 확인 하였다. 또한 볼 밀링 후의 SEM 이미지를 통해 나노크기의 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 표면에 잘 분산되어 있음을 확인 할 수 있었다.

Fig 4.2-2 은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 나노크기의 Ag 2wt%를 첨가한 후 통전 활성 소결법으로 제작한 시편의 SEM 와 EDS 데이터이다. 이미지를 통해 압력이 가해지는 방향에 수직한 평면으로 Grain 들이 배향성을 나타내는 것을 확인하였고, 약간의 틈을 가지며 붙어있는 모습을 볼 수 있다. 이 틈은 소결체에서의 기공이라고 보여진다. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 은 평균 3~5 μm 크기를 가지는 것으로 보이지만 Ag 입자는 나노크기를 가지고 있기 때문에 SEM 분석으로는 입자의 분포 및 크기의 확인이 어렵다. 따라서 보다 정밀한 분석이 필요하였다.

Fig 4.2-3, Fig 4.2-4, Fig 4.2-5 은 통전 활성 소결법으로 소결한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, 2wt% Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, 8wt% Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 각각의 시편의 TEM 및 EDS 데이터를 각각 나타낸다. Ag 를 첨가하지 않고 소결한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 EDS 결과에서는 Ag 와 관련된 peak intensity 가 나타나지 않았다. 반면에 2wt%의 Ag 를 첨가 하여 소결한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우에는 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 주변에 존재하는데 이는

앞서 XRD 를 통해 예상한 결과와 같이 치환이 아닌 이차상으로 존재한다고 예상했던 것과 같은 결과이다. Ag 입자들은 약 10~30nm 정도의 크기를 가지고 있는데, 이는 통전 활성 소결법을 통해 나노크기의 Ag 입자들의 입자성장이 억제되었다고 해석할 수 있다. 하지만 8wt% 의 Ag 가 첨가되었을 때에는 Ag 입자들의 agglomeration 현상으로 인하여 약 2~3um 정도의 크기를 형성하는 것이 확인 되었다. 따라서 Ag 8wt% 첨가가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 미치는 열전특성에 급격한 변화가 있을 것이라고 보여진다.

분석 결과를 통해 Ag 입자들의 위치에 따른 열전특성에 미치는 영향은 다음과 같이 생각 해볼 수 있다.

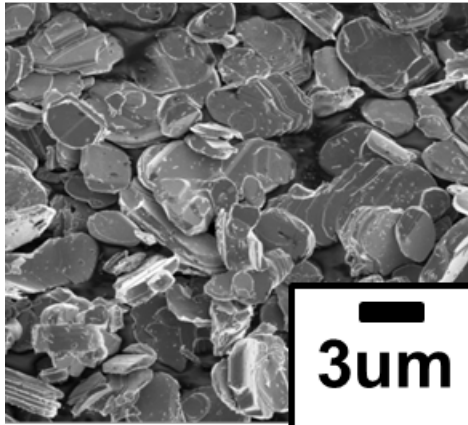
첫번째는 Ag 입자들이 소결체의 공극을 채우는 것으로 보인다. 본 연구에서는 통전 활성 소결법으로 제작한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 시편의 경우 기존에 보고 된 연구들보다 낮은 온도보다 소결을 하였다. 이는 소결 밀도에 영향을 미치고 SEM 분석결과에서 확인 할 수 있듯이 빈 부분이 관찰된다. 이러한 공극을 Ag 입자들이 첨가되었을 때 공극을 채우는 것으로 보이며, 전체적인 시편의 분율의 상승을 통해 전기전도도가 향상 될 것으로 기대된다.

두번째는 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자 내부에 존재한다고 생각할 수 있다. EDS 분석 결과 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ grain 으로 보이는 표면에 Ag 의 미세한 peak 이 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 만약 TEM 로 보이는 부분이 시편 준비 과정에서 milling 을 통해 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자가 연마 된 부분을 보는 것이라면 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자 내부에 존재한다고

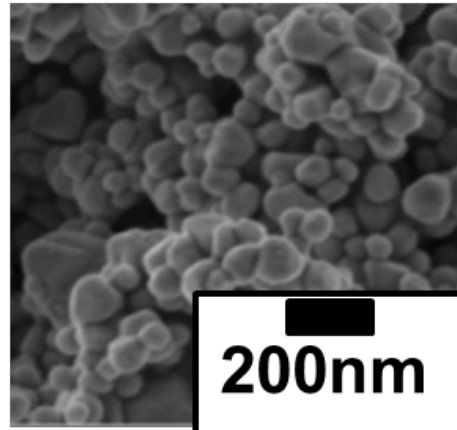
해석 할 수 있다. 즉 EDS 결과에서 나타나는 이미지들이 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자 내부에 존재함으로써 나타나는 결과라고 해석할 수 있다. 이러한 EDS 결과는 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 을 일부 치환하였을 때도 나타날 수 있다. XRD 분석만으로 단정 지을 수는 없지만 peak shift 가 일어나지 않았고, 대부분 이차상으로 존재하기 때문에 치환보다는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자 내부에 존재 할 가능성이 더 크다고 보인다.

결과적으로는 이 모든 Ag 의 역할이 전기전도도의 향상을 가져 올 수 있다. 만약 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자 내부에 존재 한다면 새로운 grain boundary 를 형성하게 되고 이를 통해 전기전도도의 향상이 기대 된다. 만약 상대적으로 높은 valence state 를 가지는 Ca^{2+} 를 Ag^+ 가 치환 한다면 hole carrier concentration 의 증가로 전기전도도는 향상할 것이다.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$



Ag nano powder



$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{Ag}$
after ball milling

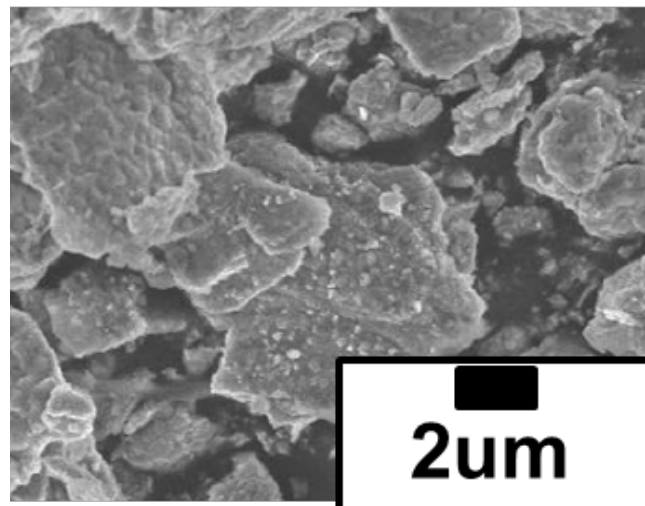


Fig 4.2-1. SEM images of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Ag nano powder and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ mixture after Ball milling

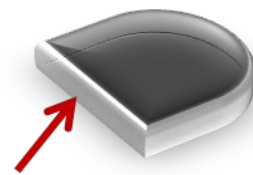
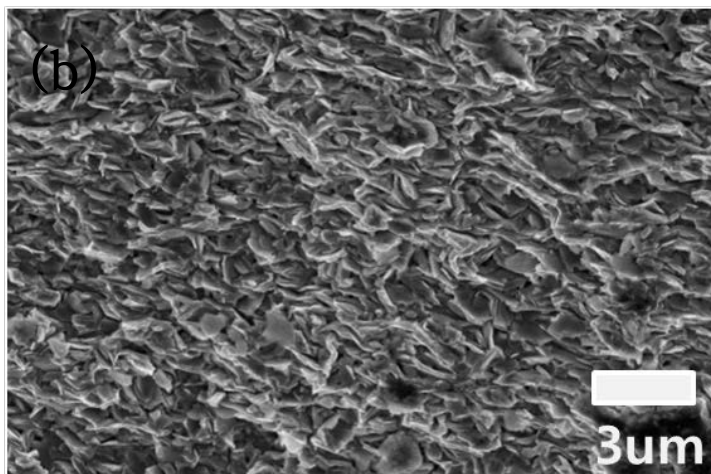
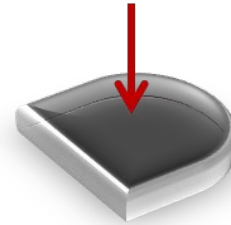
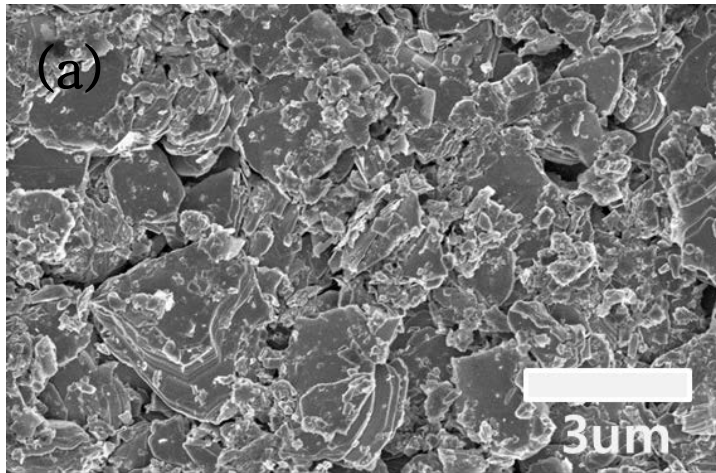


Fig 4.2-2. SEM images of 2wt% Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, after SPS
 (a) out-of-plane direction (b) in-plane direction

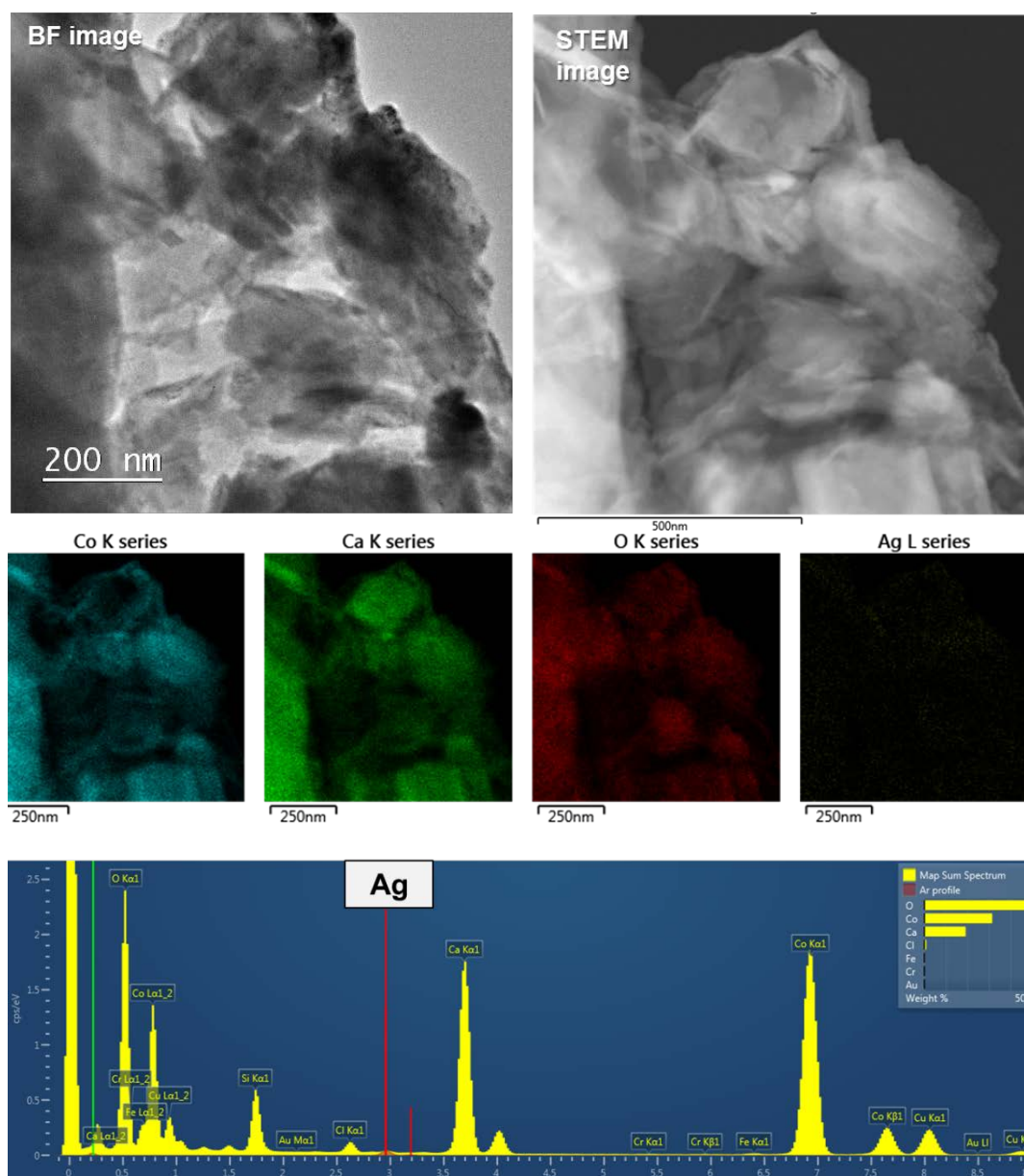


Fig 4.2-3. TEM images and EDS of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ after SPS

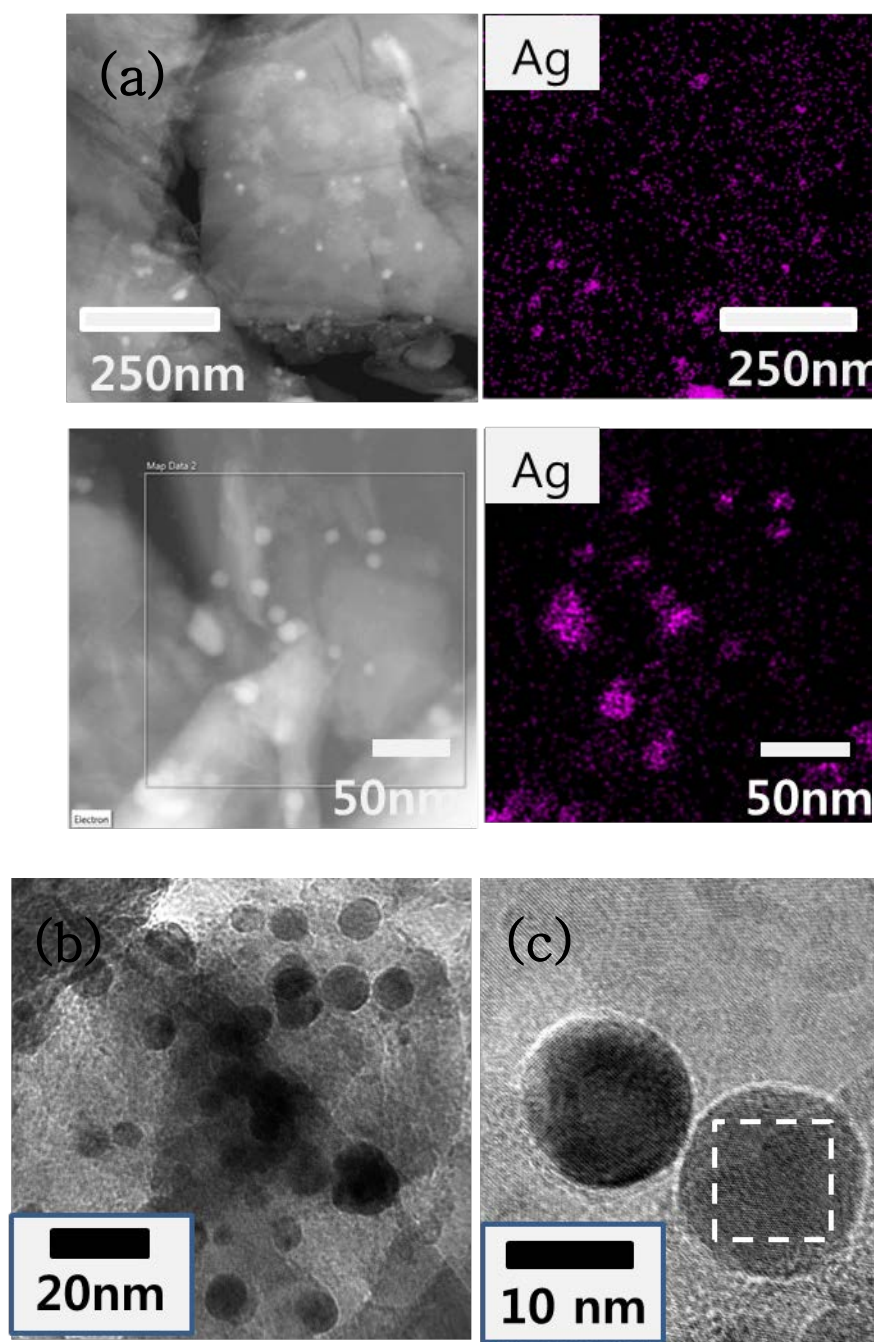


Fig 4.2-4. TEM and EDS mapping of 2wt% Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, after SPS
 (a) EDS image (b) Bright-field image (c) High-resolution image

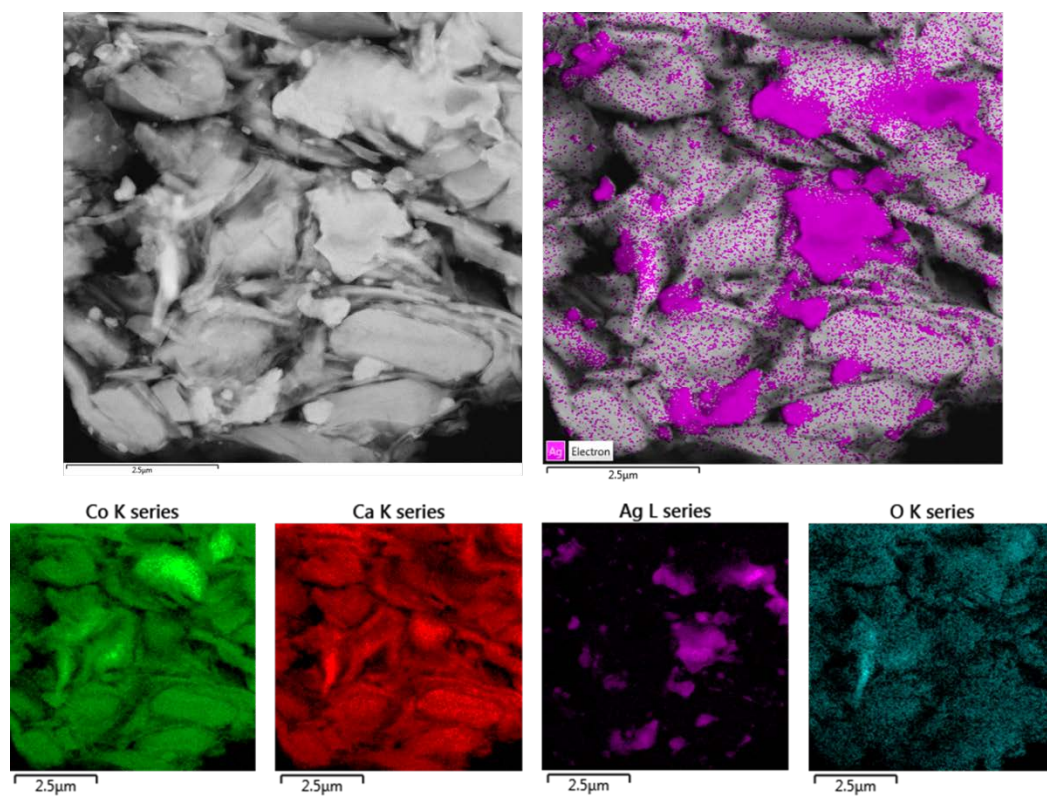


Fig 4.2-5. TEM and EDS mapping of 8wt% Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, after SPS

4-3. 전기전도도 특성

나노크기의 Ag 가 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전기전도도의 미치는 영향을 알아보기 위하여 소결체의 전기전도도를 573K~973K 까지 50K 단위로 측정하였다. Fig 4.3-1 은 Ag 의 첨가량에 따른 전기전도도를 분석한 데이터이다. Ag 의 첨가량이 증가할수록 양쪽 모두 전기 전도도가 증가하는 결과를 확인 하였다. 이러한 결과는 지금까지 분석했던 결과를 바탕으로 다음과 같이 해석 될 수 있다.

전기전도도가 높은 Ag 입자들이 소결체의 빈 공간을 채우면서 소결 밀도를 향상시킨다. 이는 미세구조를 통해서 확인 되었으며, 이를 통해 전기전도도가 향상 된 것으로 해석 된다. 또한 추가적인 분석이 필요하지만 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 입자 내부에 나노크기의 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Grains 사이에 위치하여 계면을 전기적으로 연결하는 역할을 하여 전체의 전기전도도를 향상 시킨 것으로 생각이 된다. Ag 8wt%를 첨가 하였을 때에는 급격하게 전기전도도가 좋아지는 것을 확인 하였다. 이는 미세구조를 통해 비록 나노크기의 Ag 입자들이 agglomeration 이 되어 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grains 사이의 전기적 저항을 줄여주는 역할보다 agglomeration 된 Ag 가 전하가 흐르는 주 통로가 되면서 전기전도도가 급격하게 향상 된 경향을 보인다고 해석 할 수 있다.

동일한 Ag 양이 첨가 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전기전도도를 비교 하였을 경우 Sr 이 도핑 되었을 경우 좀 더 높은 전기전도도의

향상을 얻었다. 이는 보고된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 Sr 을 도핑하였을때 인한 배향성과 전하이동도의 증가로 인하여 1차적으로 전기전도도가 향상된 결과로 볼 수 있다. 즉 가압소결법, doping, 그리고 composite 방법이 모두 독립적으로 전기전도도 향상에 기여할 수 있다.

측정한 전기전도도를 앞서 소개한 Ag composite 연구 결과와 비교하였다. Fig 4.3-2 는 전기전도도를 다른 연구 결과들과 본 연구의 전기전도도를 Ag 가 8wt% 첨가 되었을 때 700~800℃ 구간에서 비교한 결과이다. Ag 의 첨가량이 다양하기 때문에 8wt%를 기준으로 비교하였다. 본 연구 결과의 경우 다른 연구 결과에 120 S/Cm 에서 약 250 S/Cm 의 상대적으로 높은 전기전도도 향상 값을 얻었다. 이는 미세구조를 통해서 Ag 입자들이 μm 크기로 존재할 때보다 nm 크기로 존재 할 경우 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ grains 사이를 전기적으로 연결해주는 connection sites 가 많아져 상대적으로 높은 전기전도도의 향상을 가져온 결과라고 해석 된다.

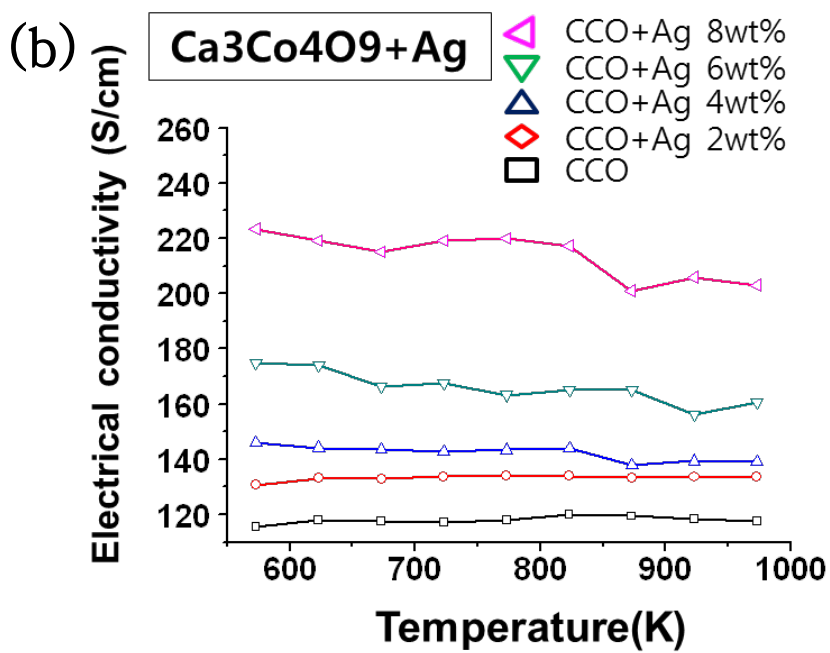
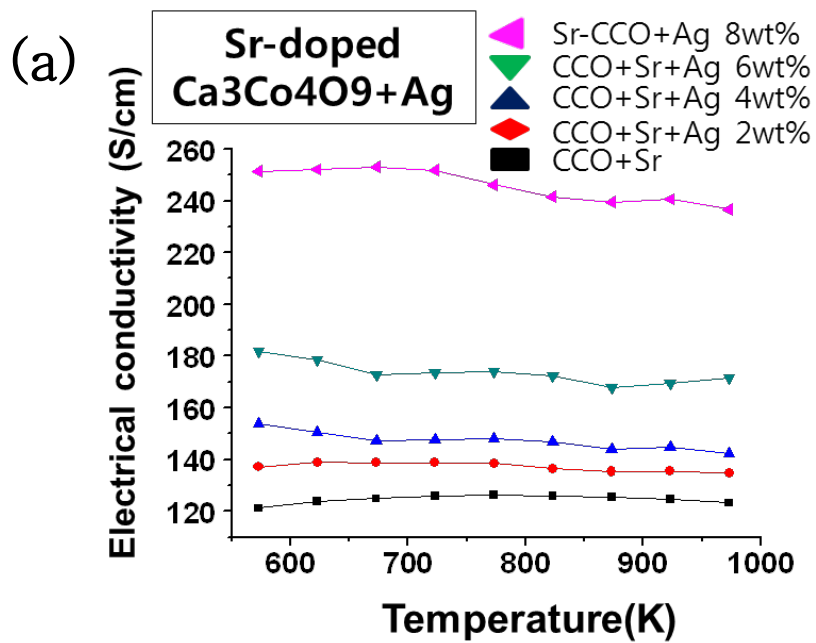


Fig 4.3-1 . Electrical conductivity

(a) Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, (b) Ag-added $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$

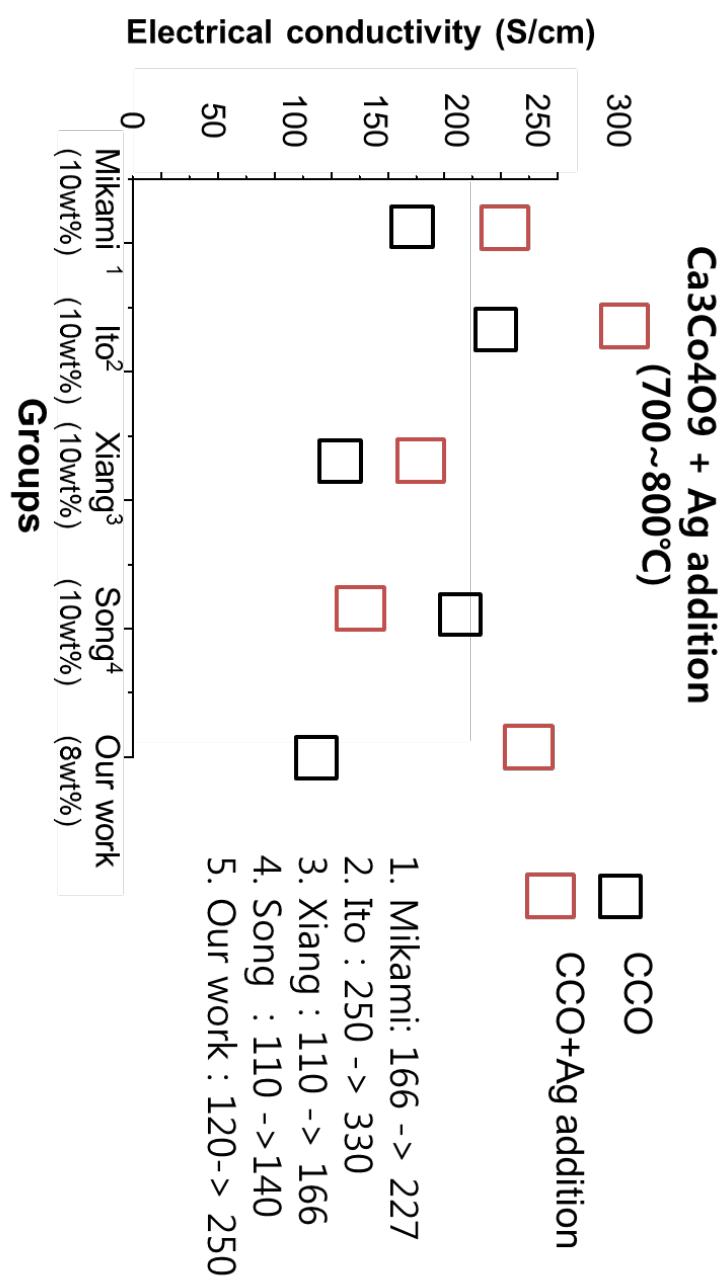


Fig 4.3-2, Electrical conductivity of other groups using Ag composite

4-4. 열기전력 특성

나노크기의 Ag 가 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 열기전력에 미치는 영향을 알아보기 위하여 소결체의 제백계수를 573K~973K 까지 50K 단위로 측정하였다. Fig 4.4-1 은 Ag 의 첨가량에 따른 열기전력을 분석한 데이터이다.

두 데이터 모두 제백계수가 전 온도영역에 있어서 양의 값을 갖는 것을 확인하였다. 이는 모든 시편이 주 캐리어가 정공(hole)임을 의미한다. 순수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 주캐리어는 정공으로 알려져 있는데 Ag 를 composite 형태로 첨가하더라도 주캐리어가 바뀌지 않는 것으로 볼 수 있다. 다만 Ag 의 첨가량이 증가할수록 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 4wt% 까지는 제백 계수가 조금씩 감소하다가 더 많은 양이 첨부가 되었을 때 급격하기 제백 계수가 감소하는 경향을 보였다. Mikam 는 Ag 입자크기가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자와 비교하여 충분히 작을 경우 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grains 들은 직렬로 연결한 것 같은 특성을 보여 제백 계수에는 큰 변화가 없을 것이라고 예상하였고, 만약 Ag 의 입자가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grains 만큼 커지거나 Agglomeration 될 경우 전기 회로에서 어느 두 점 간에 매우 전기 저항이 작은 도체로 접속된 상태와 같은 Short-circuit 과 같은 특성을 보여 결과적으로는 캐리어가 Ag 입자를 통해서 흐르게 될 것이라고 예상하였다. 미세구조분석을 Ag 가 2wt% 첨가 되었을 때 10~30nm 입자크기를 가진 것을 확인 하였다. Mikami 에 따르면 나노크기로 존재하기에 제백계수의 변화는 없어야 하지만

실제로는 약간의 감소가 일어났다. 이는 비록 나노크기로 Ag 로 존재하긴 하지만 순수한 Ag 의 제백계수 값이 순수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 제백계수보다 낮기 때문에 보이는 결과로 말할 수 있다. 그리고 4wt% 이상을 첨가하였을 때는 급격하게 제백값이 감소었는데 이는 비록 Ag 의 나노크기는 변함이 없지만 미세구조에서 확인 할 수 있듯이 Agglomeration 으로 인하여 캐리어가 Ag 를 통해 흐르기 때문에 발생하는 결과라고 해석된다.

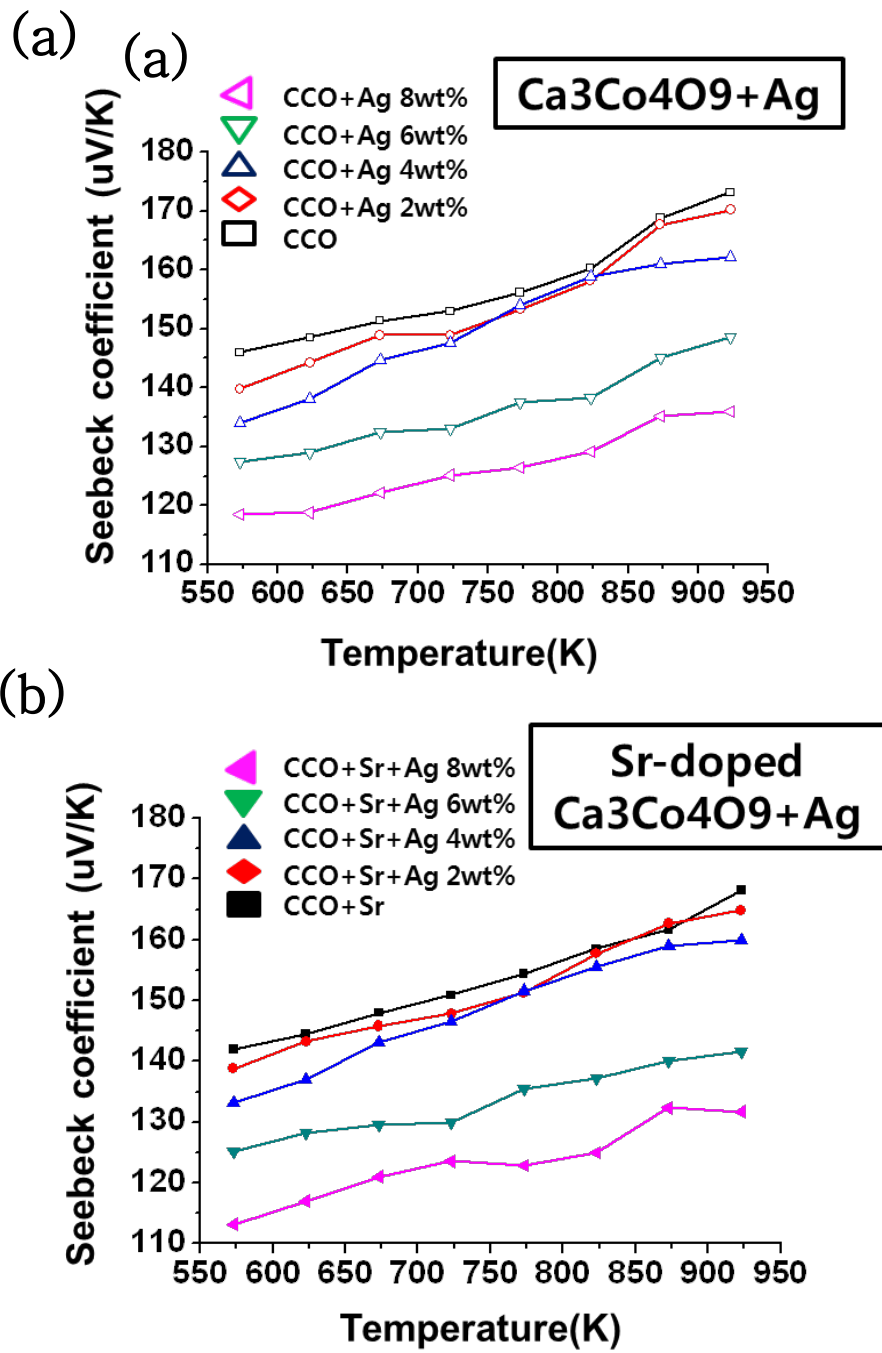


Fig 4.4-1 . Seebeck coefficient

(a) Ag-added Ca₃Co₄O₉, (b) Ag-added Ca_{2.8}Sr_{0.2}Co₄O₉

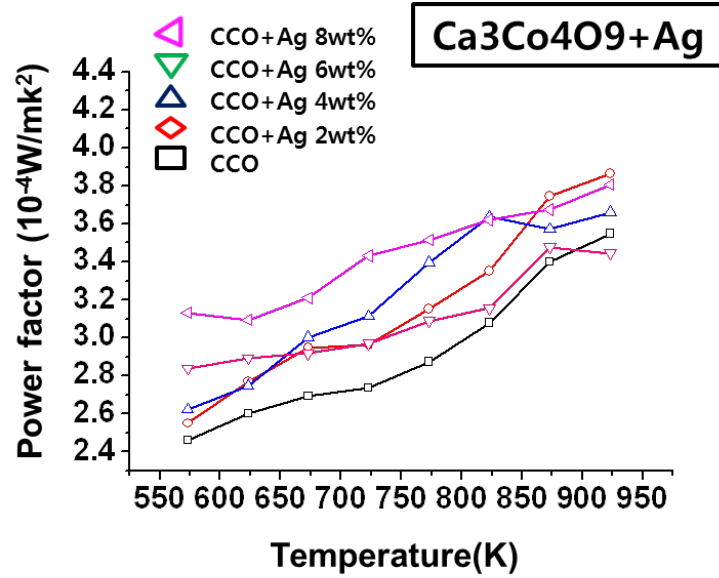
4-5. Power factor

나노크기의 Ag 입자가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Power factor 에 미치는 영향을 분석하였다. Power factor 는 앞서 분석한 전기전도도와 제벡계수의 제곱의 곱으로 표현 된다.

Fig 4.5-1 은 Ag 의 첨가량에 따른 Power factor 를 나타내었다. 두 데이터 모두 Ag 첨가량이 증가할수록 Power factor 가 향상하는 경향을 보였다. 이는 비록 제벡 계수는 감소하였지만 전기전도도의 향상이 제벡 계수의 감소량보다 더 많이 일어나서 얻은 결과라고 해석 할 수 있다.

동일한 Ag 양이 첨가 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전기전도도를 비교 하였을 경우에는 Sr 이 도핑 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 가 좀 더 높은 Power factor 를 보였는데 이는 앞서 도핑으로 인한 1차 적인 전기전도도의 향상으로 인한 결과로 해석된다. 이는 보고된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 Sr 을 도핑하였을때 인한 배향성과 전하이동도의 증가로 인하여 1차적으로 전기전도도가 향상이 된 결과로 생각 할 수 있다.

(a)



(b)

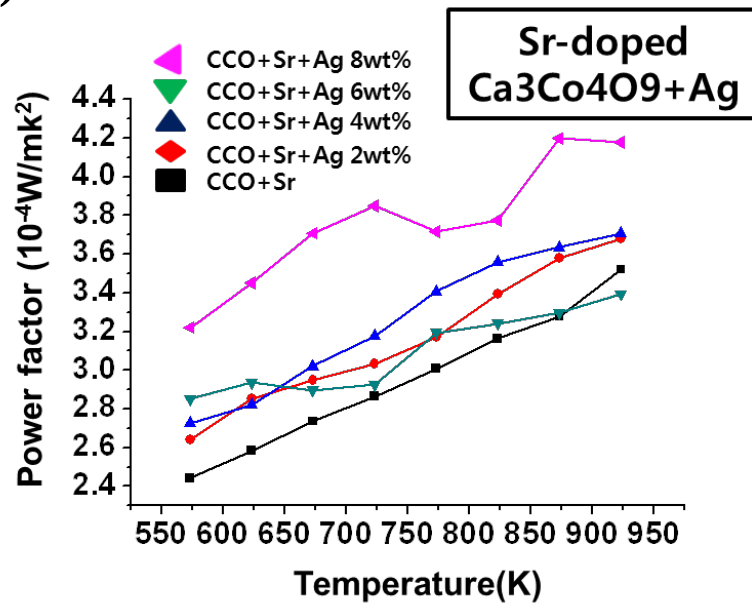


Fig 4.5-1 . Power factor ($S^2\sigma$)

(a) Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, (b) Ag-added $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$

4-6. 열전도도 특성

Fig 4.6-1 은 통전 활성 소결법을 통해 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 나노크기의 Ag 를 첨가한 시편의 온도에 따른 열전도도를 나타낸다.

먼저 Ag 가 첨가 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우에는 첨가량에 따라 열전도도가 향상하였고, 4wt% 이후부터 급격하게 열전도도가 향상하였다, 이는 앞서 미세구조에 따른 결과와 순수한 Ag 와 순수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 열전도도 값을 원인으로 꼽을 수 있다. 이차상 자체가 포논의 산란 장소가 되기 위해서는 이차상 입자의 크기가 수 나노미터 단위여야 한다고 알려져 있다. 4wt% 이하의 경우에는 나노크기의 Ag 입자로 인하여 boundary phonon scattering 이 일어날 수 있지만 순수한 Ag 의 열전도도 값이 순수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 열전도도 보다 높기 때문에 결국은 소폭의 열전도도 향상이 일어난 것으로 생각이 된다. 하지만 그 이상의 Ag 가 첨가 되어 나노크기의 Ag 입자들이 Agglomeration 이 되면 Ag 자체의 열전도도값이 전체의 열전도도를 증가시키고 Phonon scattering 의 수도 감소하게 됨으로 결과적으로는 급격한 열전도도의 향상이 일어나는 것이다.

반대로 Ag 가 첨가 된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 경우에는 0~6wt% 까지는 열전도도의 변화가 거의 없었다. 그 이유로는 Ag 에 의한 열전도도 향상값을 치환된 Sr 이 결정 내의 점결함으로 작용하여 1차적으로 열전도도를 낮추는데 작용한 것으로 생각이 된다. 하지만 그 이상의 Ag 가 첨가 되었을 경우에는 Ag 의 agglomeration 으로 인한 열전도도

향상값이 커짐으로 전체적인 열전도도가 향상했다고 해석 할 수 있다.
따라서 Ag 의 agglomeration 을 막을 수 있다면 열전도도의 감소를 가져
올 수 있을 것이라고 생각 된다.

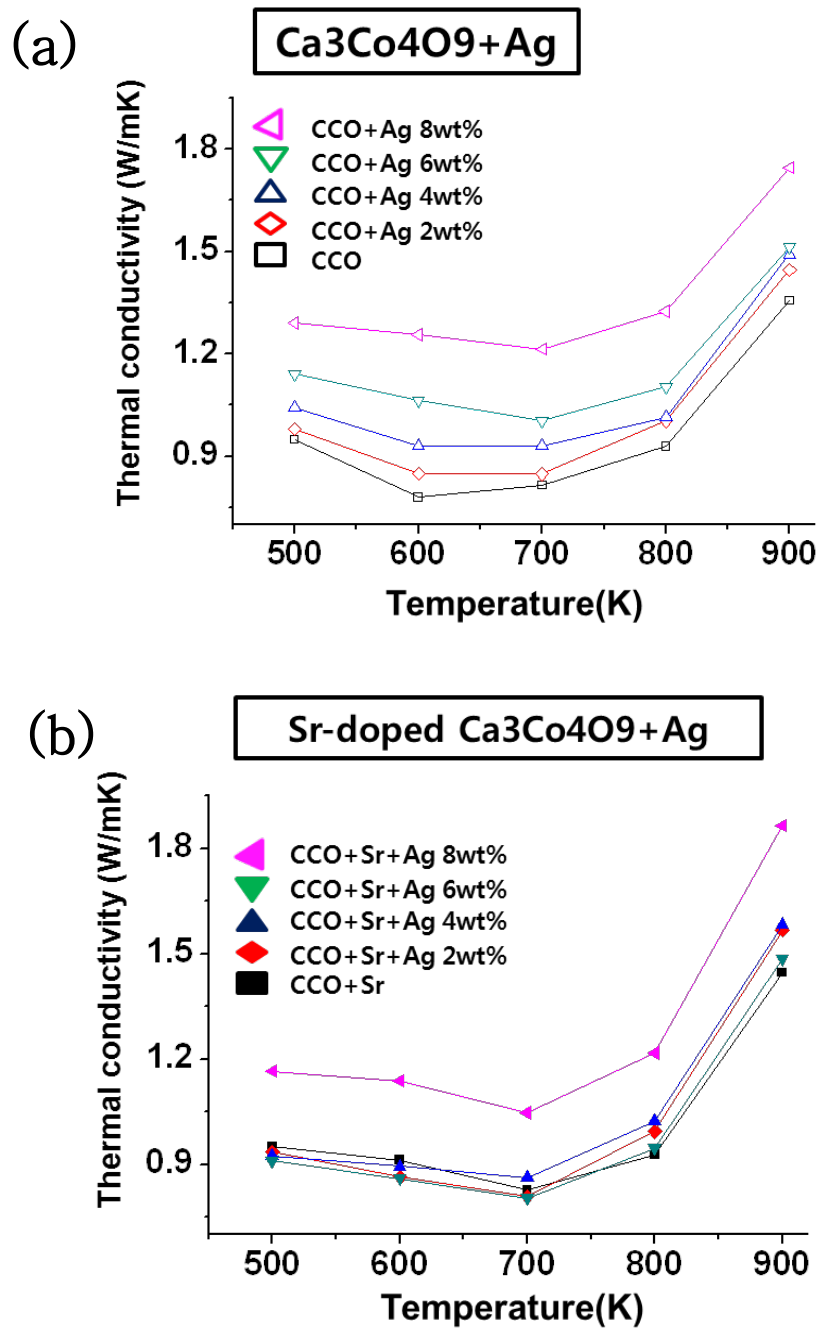


Fig 4.6-1 . Thermal conductivity

(a) Ag-added Ca₃Co₄O₉, (b) Ag-added Ca_{2.8}Sr_{0.2}Co₄O₉

4-7. 무차원 성능지수(Figure of merit, zT)

그림 4.7-1은 통전활성 소결법을 통해 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 나노크기의 Ag 를 첨가하여 제조한 시편의 온도에 따른 열전 성능지수를 나타내었다. 열전 성능지수는 앞서 구한 Power factor 를 열전도도로 나눈 값이다. 앞서 말했듯이 전기전도도와 제벡 계수는 ab 방향으로 측정 하였고 열전도도는 c 방향으로 측정을 하였기 때문에, 재료의 이방성이 큰 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 재료의 경우 무차원 성능지수의 값은 정확하지 않을 수 있다는 점을 미리 밝힌다.

먼저 Ag 가 첨가 된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우에는 무차원 지수가 4wt% 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 이는 앞서 분석한 4wt% 이후 Ag 의 agglomeration 으로 인하여 열전도도의 증가가 power factor 값의 증가보다 더 커서 결과적으로 무차원 성능지수가 오히려 감소하는 것으로 생각 된다.

반대로 Ag 가 첨가 된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 경우에는 열전도도의 변화가 거의 없었는데, 이는 Ag 의 agglomeration 에 의한 열전도도의 증가값을 Sr 도핑에 의한 점결함이 phonon scattering 으로 인한 열전도도의 감소를 일으켜 전체적인 ZT 값의 변화가 없는 것으로 생각 된다.

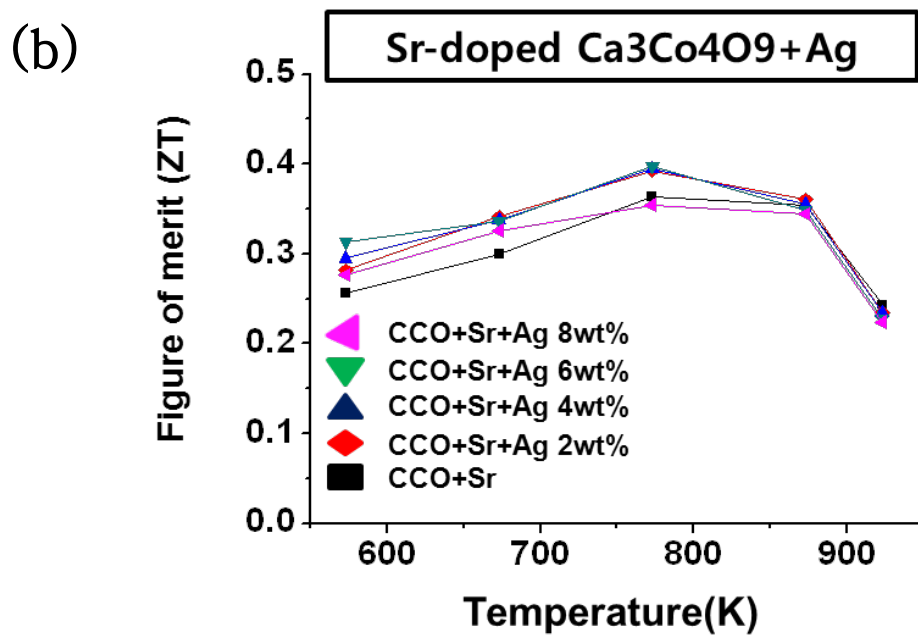
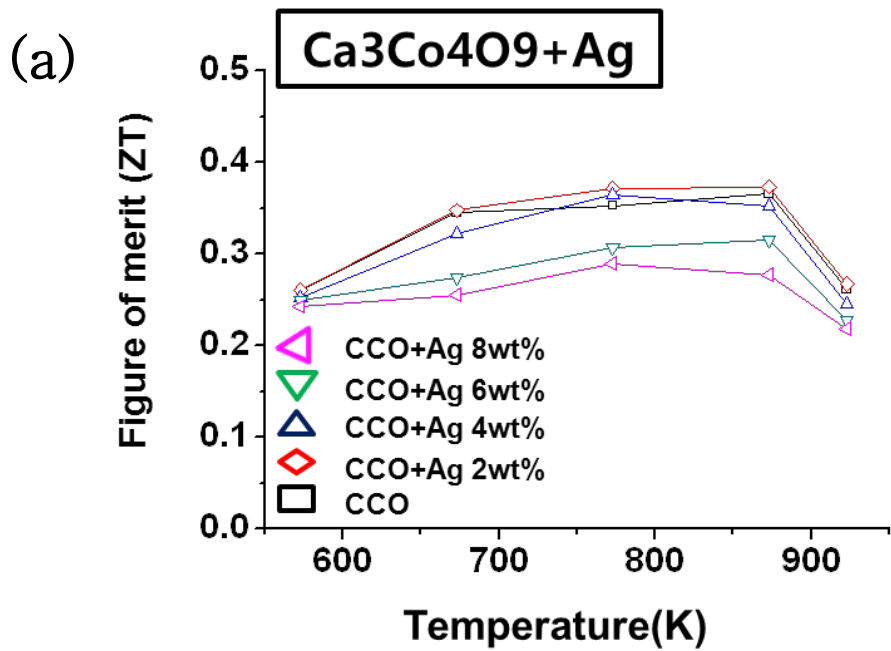


Fig 4.7-1 Power factor ($S^2\sigma$)

(a) Ag-added Ca₃Co₄O₉, (b) Ag-added Ca_{2.8}Sr_{0.2}Co₄O₉

5. 결론

본 연구는 나노크기의 Ag 입자가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 열전특성에 어떠한 영향을 알아보기 위하여 100nm 크기의 Ag 분말을 3~5 μm 크기의 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말과 혼합한 후 통전활성 소결법을 통하여 소결하였다. 소결체는 XRD 분석을 통해 Ag 가 첨가함에 따라 Ag peak intensity 가 증가함을 확인 하였으며, Ag 에 의한 Peak shift 가 일어나지 않아 Ag 의 대부분이 치환되지 않고 이차상으로 존재하는 것을 확인하였다. SEM,EDS,TEM 분석을 통하여 소결 후에도 나노크기의 Ag 입자들이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 10~30nm 크기로 존재하는 것으로 확인 되었으며, 이를 통해 통전활성 소결법에 의해 Ag 의 입자성장이 억제 되었음을 확인하였다. 다만 8wt% 시편에서는 나노크기의 Ag 입자들이 Agglomeration 되는 경향을 확인하였다. Ag 입자들은 대부분 소결체의 공극을 채우며, 명확히 확인 되지는 않았지만 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 입자 내부에도 존재할 것으로 생각 된다. 각 시편들의 전기전도도, 열기전력, 열전도도를 분석한 결과 Ag 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도가 향상하는 경향을 보였고 이는 나노크기의 Ag 가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Grains 사이의 공극을 채움으로서 시편 분율의 증가와 electrical connection site 로 작용한 것이라고 해석된다. 반대로 열기전력은 감소하는 경향을 보였는데 이는 비록 Ag 입자의 크기가 나노단위이지만 순수한 Ag 의 열기전력이 순수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 비하여 낮기 때문에 결과적으로 열기전력 감소의 원인이 된다고 해석 된다.

열전도도는 나노 크기의 Ag 입자들의 phonon scattering 의하여 감소할 것으로 기대하였지만, 실제로는 열전도도가 증가하였다. 이는 나노크기의 Ag 입자에 의한 Phonon scattering 효과에 의한 열전도도 감소보다 순수한 Ag 열전도도에 의한 열전도도 향상 폭이 더욱 높기 때문에 열전도도가 향상 하는 것이고, Ag 첨가량이 4wt% 이상으로 증가할 때 열전도도가 갑자기 증가하는 이유는 나노크기의 Ag 입자들이 Agglomeration 되면서 phonon scattering 효과는 감소하고 Ag 의 높은 열전도도로 증가 한 것으로 보인다. Sr 이 도핑된 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우에는 Sr 의 치환으로 인한 점결함이 phonon scattering 을 일으켜 4wt% 까지는 열전도도의 변화가 없는 것으로 보인다. 하지만 Ag 의 첨가량이 많아 질 경우에는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 같이 Ag 의 agglomeration 으로 인한 열전도도가 향상 하였다. 이 연구를 통하여 나노크기의 Ag 입자가 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 첨가되었을 경우 열전특성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인이 되었지만, 나노크기의 입자의 입자성장을 억제하여 나노크기의 Ag 를 첨가한 첫번째 연구라는 것에 의의를 둘 수 있다. 비록 열전 성능의 향상은 없었지만, 만약 Ag 입자를 Agglomeration 을 억제 할 수 있다면 어느 정도의 열전성능 향상은 일어 날 수 있을 것이라 기대된다.

6. 참고문헌

1. 장문규, 전명심, 노태문, 김종대, “Thermoelectric Power Generation with High Efficiency (고효율 열전소자 기술)”, 전자통신동향분석 제 23권 제 6호 2008년 12월.
2. D. M. Rowe, “General Principle and basic Considerations.”, Thermoelectric Handbook : Macro to Nano, Edited by D. M. Rowe, CRC Press, New York, (2006)
3. Dr. A. Eder, BMW Group San Diego, (2011)
4. H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, “Recent progress in oxide thermoelectric materials; p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type SrTiO_3 ”.Inorg. Chem., [47] 8429. (2009)
5. K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, “Complex oxide materials for potential thermoelectric applications”, MRS Bulletin, [31], 206, (2006)
6. D. M. Rowe, “Thermoelectrics handbook-marco to nano”, Taylor & Francis (2005)
7. K. Inoue, US Patent, No. 3 241 956, (1966)
8. K. Inoue, US Patent, No. 3 250 892, (1966)
9. O. J. Kwon, W. Jo, K. E. Ko, J. Y. Kim, S. H. Bae, H. Koo, S.M. Jeong, J. S.

Kim, C. Park “Thermoelectric properties and texture evaluation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ prepared by a cost-effective multisheet cofiring technique” , J Mater Sci ,[46] 2887–2894, (2011)

10. Mikami, “The effect of Ag addition on electrical propertied of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, J. Solid State Chem, [178], 2186-2190 (2005)

11. Sejin Yoon, O-Jong Kwon, Myung-Jin Jung, and Jaeun Yoo, “X-ray powder diffraction data of layered cobaltites with the compositions” $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, Powder Diffr., [26], 3, (2011)

12. Ito. J, Daisuke Furumoto, “Effects of noble metal addition on microstructure and thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ”, Alloys Compd., [450], 494–498, (2008),

13. G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials”, Nat. Mater., [7], 105, (2008)

14. G.D Mahan, solid. State. Phys. [51], 81, (1998)

15. M. S. Dresselhaus, Gang Chen, Ming Y. Tang, Ronggui Yang, Hohyun Lee, Dezhi Wang, Zhifeng Ren, Jean-Pierre Fleurial, “New directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials.” Adv. Mater. Review [19], 8, (2007)

16. K.-H. Lee, H.-S. Kim, S.-I. Kim, E.-S. Lee, S.-M. Lee, Rhyee, Jung, I.-L.Kim, Wang, and Koumoto Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit for

Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ by Metal Nanoparticle Decoration Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 41, No. 6, 2012

17. T. Kanno, S. Yotsuhashi and H. Adachi, "Anisotropic thermoelectric properties in layered cobaltite A_xCoO₂ (A=Sr and Ca) thin films", Appl. Phys. Lett., [85], 739, (2004)

18. A. Sakai, T. KANNO, S. Okada, and H. Adachi, "Preparation of metastable Sr₃Co₄O₉ epitaxial thin films with controlled orientation and their anisotropic thermoelectric properties", J. Appl. Phys., [99], 0903704, (2006)

19. D. Pelloquin, S. Hebert, A. Maignan and B. Raveau, "A new thermoelectric misfit cobaltite: [Sr₂CoO₃][CoO₂]_{1.8}", Solid. State. Sci., [6], 167, (2004)

20. Y. F. Hu, E. Sutter, W. D. Si, Qiang Li, "Thermoelectric properties and microstructure of c-axis-oriented Ca₃Co₄O₉ thin films on glass substrates", Appl. Phys. Lett., [87], 171912, (2005)

21. W. Kobayashi, I. Terasaki, "Transport properties of the thermoelectric layered cobalt oxide Pb-Sr-Co-O single crystals", Appl. Phys. Lett., [89], 072109, (2006)

22. K. Sugiura and H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, K. Koumoto, "High electrical conductivity of layered cobalt oxide Ca₃Co₄O₉ epitaxial films grown by topoactive ion-exchange method", Appl. Phys. Lett., [89], 032111, (2006)

23. Y. Zhou, I. Matasubara, W. S. Shin, N. Izu, and N. Murayama, "Effect of

grain size on electric resistivity and thermopower of $(\text{Ca}_{2.6}\text{Bi}_{0.4})\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films”, J. Appl. Phys., [95], 625, (2004)

24. W. Koshibe, K. Tsutsui, and N. Maekawa, “Thermopower in cobalt oxides”, J. Appl. Phys., [95], 625. (2004)

25. H. W. Eng, W. Prellier, S. Hebert, D. Grebille, L. Mechin, and B. Mercey, “Influence of pulsed laser deposition growth condition on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films”, J. Appl. Phys., [97], 013706, (2005)

26. Y. F. Hu, W. D. Si, E. Sutter, Qiang Li, “In situ growth of c-axis oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films on Si(100)”, Appl Phys. Lett., [86], 082103, (2005)

27. I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, “Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals”, Phys. Rev. B., [56]. 685, (1997)

28. A.C. Masset, C. Mihel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, J. Hejtmanek, “Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, Phys. Rev. B., [62], 166, (2000)

29. Ping-Hua Xiang, Yoshiaki Kinemuchi, Hisashi Kaga, Koji Watari, “Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ composites”, Journal of Alloys and Compounds, [454], 364-369, (2008)

30. Ying Song, Qiu Sun, Lirong Zhao, Fuping Wang, Zhaohua Jiang, “Synthesis and thermoelectric power factor of $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ composites Materials Chemistry and Physics, [113], 645–649, (2009)

31. Mikio Ito, Daisuke Furumoto, “Effects of Ag Addition on Microstructure and Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ Synthesized by Citric Acid Complex Process” *MATER T JIM*, [48-12], 3160-3163, (2007)

32. B. Rivas-Murias, H. Muguerra, M. Traianidis, C. Henrist, B. Vertruyen, R. Cloots, “Enhancement of the power factor of $[\text{Bi}_{1.68}\text{Ca}_2\text{O}_4]\text{RS}[\text{CoO}_2]_{1.69}$ – Ag composites prepared by the spray-drying method”, [12-8], 1490-1495, (2010)

33. E. Guilmeau, H. Itahara and T. Tani, D. Chantegnier and D. Grebille, *J. Appl. Phys.*, [97], 064902 (2005)

34. E. Guilmeau, R. Funahashi, M. Mikami, K. Chong, D. Chateigner, *Appl. Phys. Lett.*, [85], 1490, (2004)

35. K. Nogi, T. Kita, “Rapid production of Beta- FeSi_2 by spark-plasma sintering”, *J. Mater. Sci.*, [35], 5845, (2000)

36. Y. Zhang, and J. Zhang, “Rapid reactive synthesis and sintering of textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by spark plasma sintering”, *J. Mater. Process. Tech.*, [208], 70, (2008)

37. K. Hashimoto, K. Kurosaki, Y. Imamura, H. Muta, and S. Yamanaka, “Thermoelectric properties of BaSi_2 , SrSi_2 , LaSi ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, [102], 063703, (2007)

38. H. Wang, J. F. Li and T. Kita, “Thermoelectric enhancement at low temperature in nonstoichiometric lead-telluride compounds”, *J. Phys. D: Appl.*

Phys.,[40], 6839, (2007)

39. W. S. Liu, B.P. Zhang, J.F. Li, and L. D. Zhao, “Thermoelectric property of fine-grained CoSb_3 skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and Spark plasma sintering”, J. Phys. D: Appl. Phys., [40], 556, (2007)

40. L. D. Zhao, B. P. Zhang, J.F. Li, M. Zhou, W. S. Liu, “ Effects of process parameters on electrical properties of n-type Bi_2Te_3 prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering”, Physica. B., [400], 11, (2007)

41. Y. Q. Fu, C. Shearwood, B. Xu, L.G.Yu and K. A Khor, “Characterization of spark plasma sintered Ag nanopowders” Nano technology,[21], 115707, (2010)

Abstract

Jun-Young CHO

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School Seoul National University

Thermoelectric materials, which can directly convert heat energy to electrical energy through the Seebeck effect, are expected to help save energy by utilizing waste heat from many sources. The TE performance is evaluated by the dimensionless figure of merit ($ZT = S^2\sigma/\kappa$) where S , σ and κ are the Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity, respectively. High S , high σ and low κ are required to improve the thermoelectric energy conversion efficiency.

So far, the largest ZT values have been achieved from the metallic compound semiconductors such as Bi_2Te_3 and PbTe . These compounds, however, have poor thermal and chemical stabilities for high temperature application. The larger the temperature difference, the more electrical energy can be generated. The thermoelectric materials which have high performance and which can be used at high temperature at the same time, can be used to utilize waste heat from high temperature sources. The oxide thermoelectric materials have been expected to be used at high temperature, but the thermoelectric properties of these materials are not good enough for large scale practical application.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9(\text{CCO})$ has attracted attention as an important candidate for high temperature p-type thermoelectric materials because it has good thermal and

chemical stability in air at high temperature. The practical application of this material, however, has been limited by low energy conversion efficiencies of bulk CCO.

One of many approaches used to improve the thermoelectric properties of CCO was to add metallic Ag particles, which can reduce the electric resistivity. It was reported that the Ag grain growth and agglomeration during sintering have to be controlled to obtain improvement of the thermoelectric properties.

In this study, nano-sized metallic Ag powder(0~8wt%) was added to the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and the mixture was ground and then spark plasma sintering was used to fabricate bulk $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ and different sintering conditions were used to maintain the size of Ag particles. XRD analyses were used to identify the phases of the sintered samples, and the microstructure of each sample was observed by FE-SEM, TEM, and EDS. The Seebeck coefficients and electrical conductivities were measured and used to study the effect of Ag addition on the thermoelectric properties of bulk $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

The addition of Sr into the CCO was reported to improve electrical conductivity by controlling carrier concentration. And so the effect of Ag addition on the thermoelectric properties of bulk $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$, was also investigated.

Keywords: Thermoelectric, Cobaltite, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Ag, Composite, Figure of merit, SPS

Student Number : 2012-20637